高等学校教学参考书

胶体化学

陈宗淇 戴闽光 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

胶 体 化 学

陈宗淇　戴闽光 编

高等教育出版社

内容简介

本书是《高等物理化学》丛书之一，共分八章，前三章介绍表面现象、吸附、表面活性物质等基本内容，第四和第五章分别讨论了分散体系的物理化学等性质和胶体的稳定性，第六章讨论了乳状液和泡沫，第七章介绍了流变学，第八章高分子溶液，着重讨论了生物蛋白质溶液，同时对高分子化合物的重要物性的测定方法作了较全面的介绍。

本书供综合大学化学系化学及物理化学专业教师、研究生及高年级学生参考，也可供高等师范院校、工科和其它高等院校化学化工专业的师生，以及工程技术和科研人员参考。

高等学校教学参考书

胶体化学

陈宗淇 戴闽光 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张15.625 字数378,000

1984年3月第1版 1985年3月第1次印刷

印数 00,001—7,200

书号13010·0988 定价 3.55 元

编者的话

为了适应我国高等教育事业日益发展的需要，更好地为四个现代化建设服务，教育部理科化学教材编审委员会物理化学和物质结构编审小组于1980年开始组织编写一套《高等物理化学》教学参考丛书，供教师、科技人员、研究生和高年级学生参考，我们受编审小组委托，负责编写这本属于丛书之一的《胶体化学》。

胶体化学是一门内容十分丰富、涉及面很广的学科。考虑到这本书是教学参考书，又要兼顾生产部门科技人员的需要，在内容取材上，根据胶体化学发展的状况，我们共编写了八章。其内容分别为：表面物理化学概要、固体表面吸附、表面活性物质、胶体分散体系、胶体的稳定性、粗分散体系、流变学和高分子溶液。本书侧重基本理论和有关实验原理的阐述，同时注意贯彻理论联系实际的原则。为了便于教师和科技人员参考和学生自学，在论述时力图抓住主要内容给予较完整的介绍，但限于篇幅，不得不舍弃某些章节，如凝胶就是一例。

本书在编写过程中始终得到老一辈的胶体化学学者和同行们热情鼓励和支持。北京大学赵国玺教授、顾惕人、周祖康副教授和厦门大学李法西教授均给予编者热忱的帮助和指导。顾惕人和李法西两位同志还审阅了本书全稿，提出了不少宝贵意见。复旦大学、华东师范大学、南京大学、武汉大学、北京大学、四川大学等兄弟学校的有关教师，对编写大纲提出了修改意见。还有山东大学光学系陈继述主任和马伯福教授对本书光学部分提供了资料并给予指导。因此，如果没有大家的指导、关怀和帮助，我们自己是很难完成这个任务的。还要提出的是山东大学化学系的系、室领导

印永嘉、杨孔章和王果庭等副教授，不仅关心这本书的编写，而且还提供了各方面的保证和方便，给予我们大力的支持。本书的插图是由竺和平同志绘制的，徐桂英和胡敬田同志为本书做了抄写工作。编者谨向上述各位老师、同志表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，疏漏和错误在所难免，尚祈广大读者批评、指正。

编者

1984年3月

目　　录

绪　　论

第一章　表面物理化学概要

第二章　固体表面的吸附

第三章　表面活性物质

第四章 胶体分散体系

（一）动力性质

（二）光学性质

（三）电学性质

第五章 胶体的稳定性

第六章 乳状液与泡沫

第七章 流变学

第八章 高分子溶液

绪　论

1. 胶体化学的发展

“胶体”这个名词是英国化学家 Graham于 1861 年提出的。他为了研究溶液中溶质分子的扩散速度，做了这样的实验：将一块羊皮纸缚在一个玻璃筒下端，筒内装着要研究的水溶液，并把筒浸于水中，经过一段时间后，测定水中溶质的浓度，求得了溶质透过羊皮纸的扩散速度。通过实验，他发现有些物质如无机盐、白糖等，可以透过羊皮纸，并且它们的扩散速度是很快的；另一类物质如明胶、丹宁、蛋白质、氢氧化铝等，扩散速度缓慢，而且极难甚至不能透过羊皮纸。当溶剂蒸发时，前一类物质易成晶体析出，后一类物质则不成晶体，而成粘稠的胶状物质。根据这些现象，他把物质分成两类：前者叫凝晶质(crystalloid)，后者叫胶体(colloid)。“胶体”这名称是从拉丁字：κολλα(胶)而来。后来随着科学的发展，经过多次实验的证实，发现这样的分类并不合适。因为许多晶体物质在适当的介质中，也能制成具有胶体特征的体系。例如，把氯化钠分散在酒精中，就具有扩散缓慢、透不过半透膜等性质。因此，应当把胶体看成是在一定分散范围内物质存在的一种状态，而不是某一类物质固有的特性。所以，“胶体”这个名词的含义开始就不很确切，现在是指具有高度分散的分散体系。

本世纪初，人们把胶体区分为两类：亲液胶体 (lyophilic colloid)和憎液胶体(lyophobic colloid)。如蛋白质、明胶等容易与水形成胶体的溶液叫作亲液胶体，而那些本质上不溶于介质的物质，必须经过适当处理后，才可以将它分散在某种介质中的，叫作憎液胶体，例如金溶胶、硫化砷溶胶等等，都是典型的憎液胶体。

亲液胶体和憎液胶体有着本质上的区别。前者属于热力学稳定体系，后者是热力学不稳定体系。至于在扩散等性质上的相同，仅仅是表观上的类似，不能因此而混淆两者的本质区别。所以从五十年代起，就开始把亲液胶体改称为大分子溶液，把憎液胶体称为胶体分散体系或溶胶。

近年来，随着分子生物学等其它学科的发展，对蛋白质一类物质的溶液，有了比较深入的认识。认为应当把胶体体系分为以下三大类才比较确切。

(1) 分散体系：包括粗分散体系和胶体分散体系。由于体系有很高的表面自由能，是属于热力学不稳定体系。

(2) 大分子物质的真溶液：因为没有界面，体系无界面能存在，所以是热力学稳定体系，与上述分散体系不同，能自动形成大分子溶液。

(3) 缔合胶体，即胶体电解质。它也是热力学稳定体系。现在工业上用得很多的表面活性剂，就是属于缔合胶体。

2. 分散体系及其分类

最简单的分散体系总是由两相组成，其中形成粒子的相称为分散相，是不连续相，分散粒子所处的介质称为分散介质，即连续相。分散的粒子愈小，则称分散程度愈高，体系内的界面积也愈大，从热力学观点来看，此类体系也就愈不稳定。这表明粒子的大小，直接影响到体系的物理化学性质。

通常以单位体积(或重量)物体的表面积来表示该物质的分散程度，也称为比表面(或比面积)。如以V代表总体积(或以W代表总重量)，以S代表总表面积，以S_0代表比表面，则

$$S_0=S/V$$

或

$$S_0=S/W$$

对于一个立方体,若每边长为 l,其体积为 l^3, 表面积为 $6l^2$,所以比表面是

$$S_0=S/V=6l^2/l^3=6/l$$

因此,l 愈短则 S_0 愈大。以一个 1 cm^3 的水的分割为例,由表 0-1 可以看出,分割得愈细,则总表面积愈大,表面能也就愈高。例如边长为0.001 μm的小粒子,总表面积已达 6000 m^2,体系的表面能为 460 J。显然,这样大的表面能,必然会对体系的物理化学性质有着重要的影响。

表 0-1 立方体形的粒子在分割时表面大小的变化

立方体的边长(cm)	分割后的立方体数	总表面积	比面积(分散度)	0℃时水的单位体积表面能(J)
1	1	6 cm^2	6 cm^{-1}	4.6×10^{-5}
1×10^{-1}	10^3	60 cm^2	6×10^1 cm^{-1}	4.6×10^{-4}
1×10^{-2}	10^6	600 cm^2	6×10^2 cm^{-1}	4.6×10^{-3}
1×10^{-3}	10^9	6000 cm^2	6×10^3 cm^{-1}	4.6×10^{-2}
1×10^{-4}(1 μm)	10^{12}	6 m^2	6×10^4 cm^{-1}	4.6×10^{-1}
1×10^{-5}(0.1 μm)	10^{15}	60 m^2	6×10^5 cm^{-1}	4.6
1×10^{-6}(0.01μm)	10^{18}	600 m^2	6×10^6 cm^{-1}	46
1×10^{-7}(1nm)	10^{21}	6000 m^2	6×10^7 cm^{-1}	460

根据以上分析,我们知道分散程度的大小是表征分散体系特性的重要依据,所以通常可以按分散程度的不同把分散体系分成三类:粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系,如表 0-2 所示。

表 0-2 分散体系按分散相粒子的大小分类

类　型	颗 粒 大 小	特　　性
粗分散体系	>0.1 μm (>1×10^{-7} m)	粒子不能通过滤纸,不扩散,不渗析,在显微镜下可以看见
胶体分散体系(溶胶)	0.1 μm~1 nm (10^{-7}~10^{-9} m)	粒子能通过滤纸,扩散极慢,在普通显微镜下看不见,在超显微镜下可以看见
分子分散体系(溶液)	<1 nm (<1×10^{-9} m)	粒子能通过滤纸,扩散很快,能渗析,在超显微镜下也看不见

这种分类法在讨论体系粒子大小时颇为方便，但对实际体系的状态的描述却比较含糊。同时，将真溶液作为分子分散体系来对待也是不很合理，因为它不存在界面，与胶体分散体系有着本质上的差别。

分散体系也可以按分散相和分散介质的聚集状态的不同来分类，如表 0-3 所示。这种分类法所包括的范围很广，在这八大类中，有些体系在胶体化学范围内很少讨论，甚至不予研究。而研究得最多的是 4、5 两类中的乳状液和溶胶，这两种是最重要的类型。其中溶胶和悬浮体虽然都是固体分散在液体介质中，但两者粒子大小相差很悬殊，物理化学性质差别极大，因而需要分别讨论它们的性质。

表 0-3　分散体系的类型

类　型	分散相	分散介质	名　　称	实　　例
1	液	气	气液溶胶	雾
2	固	气	气固溶胶	烟，尘
3	气	液	泡　沫	洗衣泡沫、灭火泡沫
4	液	液	乳 状 液	牛　奶
5	固	液	溶胶、悬浮体	金溶胶、油漆、牙膏
6	气	固	凝胶(固态泡沫)	面包、泡沫塑料
7	液	固	凝胶(固态乳状液)	珍　珠
8	固	固	凝胶(固态悬浮体)	合金、有色玻璃

3. 胶体化学的研究内容

综上所述，胶体化学的研究内容包括三个方面：表面现象、分散体系和高分子溶液。

表面现象是研究各种不同界面的性质，随着分散度的增加，体系的比表面也相应增大，胶体的各种性质与比表面密切相关，所以对表面现象的研究就成为胶体化学的主要内容之一。通常所指的界面包括的范围很广，不仅是研究固-液(溶胶)界面性质，还要讨

论固-气、气-液以及液-液的界面性质。对各种界面性质的研究，不仅是胶体化学理论的基本内容，也与其他学科的基础理论有关。例如，催化理论中的固体表面吸附，就需要掌握界面的性质的有关知识才能对催化过程作可靠的分析。

至于分散体系所涉及的范围就更广了。在自然界和工业生产中常遇到一种物质或几种物质，分散在另一种物质中的分散体系，例如开采出的石油常含有成细滴状态分散的水，钻井用的泥浆是粘土分散在水中，奶油分散在水中成为牛奶，颜料分散在油中成为油漆或油墨等。这些分散体系的生成和破坏，以及它们的物理化学性质，都是胶体化学研究的内容。

虽然通常的分子分散体系，如空气、溶液等，不属于胶体化学范畴，但是有些物质的分子很大，虽然仍属于真溶液，但其分子大小已达到胶体分散体系的范围。例如蛋白质、淀粉、纤维等高分子溶液，也是胶体化学的研究对象。由于高分子合成工业的发展，高分子溶液理论的内容愈来愈丰富。尤其是近年来分子生物学的发展，在研究蛋白质、核糖核酸等天然生物物质方面，借用了胶体化学的方法，取得了很大的成功。随着科学的不断深入发展，使得高分子溶液逐渐发展成为一个独立的学科分支。

4. 胶体化学的发展前景

胶体化学是密切结合实际，并与其它学科息息相关的学科，它涉及的范围广，研究的内容丰富。从它的发展历程也可以看出，胶体化学的内容是在不断深入、面貌在不断更新，开拓的领域也愈来愈广。在自身的发展过程中，也增殖出一些新的学科，或丰富了其它学科的内容。可以预期，胶体化学将继续沿着这个方向发展。

促进胶体化学向前发展的主要因素，归纳有以下几个方面：

(1) 因为胶体化学是一门与实际应用密切结合的学科，现代工农业生产为胶体化学的发展提供了广阔的前景。可以预期，在

工农业进一步发展中将会更广泛地运用胶体化学的基本原理和研究方法，特别是石油的开采和炼制，油漆、印染和选矿，甚至土壤改良和人工降雨等，都需要胶体化学。而工农业生产实践中所提出来的问题，又进一步推动着胶体化学学科理论的发展。

(2) 现代科学仪器的发展为胶体化学的研究提供了新的手段。例如，近年来各种波谱研究，如红外、核磁共振(NMR)、电子自旋共振(ESR)、电子能谱、拉曼光谱以及穆斯堡尔谱等的发展，对吸附在固体表面上分子状态的本质，有了更深入的了解。又如使用激光光散射、超离心机技术研究蛋白质大分子的构型也取得了惊人的成功。

(3) 近代化学和近代物理上的成就，进一步促进对胶体化学中某些理论问题的探讨。例如以量子力学及固体物理为基础研究吸附和催化现象；用统计力学和电子计算机技术研究高分子溶液性质、高分子在固体表面上吸附以及聚沉过程；用示踪原子验证某些吸附动力学过程、两维膜的性质。在这些方面都已取得了良好的结果，开拓了胶体化学研究的新领域。

(4) 近十多年来，生物物理、生物化学和分子生物学的研究，取得了巨大的成就。众所周知，它们的发展是吸取了胶体化学的理论和方法的。同时，这些学科的发展，为胶体化学提供了更广阔的研究领域和视野，推动了胶体化学的进一步发展。

第一章　表面物理化学概要

我们周围的各种物质，在一定条件下可以形成气、液、固三态。在各相之间存在的界面，共有气-液、气-固、液-液、液-固、固-固等五类相间的界面。由于人们的眼睛看不见气相，因而过去将气-液、气-固界面称为表面，而其余的相界面都称为界面。其实都是相间的界面，称为表面或界面都可以，不必要强调它们的区别。

相界面并不是简单的几何面，而是从一个相到另一个相的过渡层，具有一定厚度，约几个分子厚；它的性质与相邻的两个体相的性质不同，通常称为表面相。表面相的性质由两个相邻体相所含的物质的性质所决定。而表面自由能或表面张力是描述表面状态的主要物理量，所以本章将着重阐述表面自由能、表面张力的概念，并分别讨论有关的各种界面的性质。

§1-1　表面能与表面张力

1. 表面能及其热力学定义

分子在体相内部与在界面上所处的环境不同。例如图 1-1 所示，在液相内部的分子 B，它周围的其它分子对它的吸引力是对称

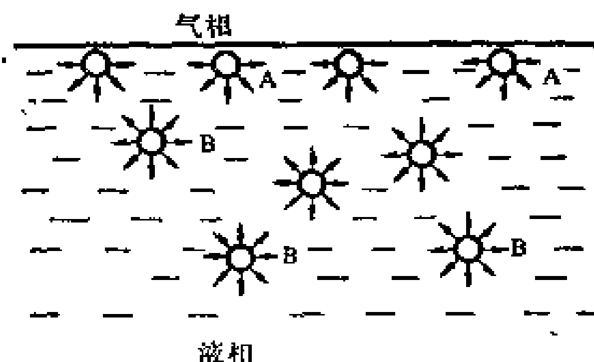


图 1-1　分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意图

的(如图中箭头所示)。因此分子在液相内部移动,无需作功。但是在表面上分子 A,它与周围分子间的吸引力是不对称的。因为表面层内分子的密度是从液相的密度转变为气相的密度,所以液相内部分子对它的吸引力较大,而气相内部分子对它的吸引力要小得多。结果产生了表面分子受到向液相内部的拉力,所以表面层分子比液相内部的分子相对地不稳定,它有向液相内部迁移的趋势,所以液相表面积有自动缩小的倾向。从能量上来看,要将液相内部的分子移到表面,需要对它作功。这就说明,要使体系的表面积增加,必然要增加它的能量,所以体系就比较不稳定。为了使体系处于稳定状态,其表面积总是要取可能的最小值。所以对一定体积的液滴来说,在不受外力的影响下,它的形状总是以取球形为最稳定。

从热力学观点来看,对于纯液体,如果在恒温恒压下,可逆地增加体系的表面 dA,则对体系所做的功是正比于表面积的增量。设比例常数为 σ,则

$$-\delta W^* = \sigma dA \tag{1-1a}$$

在 σ 不变的条件下

$$-W^* = \sigma A \tag{1-1b}$$

式中 * 号表示膨胀功以外的其它功。

对于纯液体,而且体系只有一种表面时,那么在可逆过程时,其热力学函数的基本关系式为

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \tag{1-2a}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sigma dA \tag{1-2b}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA \tag{1-2c}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA \tag{1-2d}$$

所以,σ 的定义是

$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \tag{1-3}$$

从上述各个偏微商来看，σ 就是表示分别在各种不同的特定条件下，可逆地改变单位表面积时所引起的体系的内能U、热函H、功函F、自由能G的相应变化量。由于我们经常在恒温恒压下研究体系的表面性质，所以最常采用的是第四个偏微商定义，称 σ 为表面自由能，简称为表面能。

对于只有一种表面的多组分体系，在可逆过程中有下列相应的关系式

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \tag{1-4a}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \tag{1-4b}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \tag{1-4c}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \tag{1-4d}$$

式中 σ 的定义是

$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n_i} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i}$$

$$\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} \tag{1-5}$$

所以体系的表面能不但与温度、压力有关，而且随着体系的组分的改变而改变。

若体系中有多种组分和几种表面，则各种表面的 σ_i 常用的定义为

$$\sigma_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A_i}\right)_{T,p,n_i,A_j \neq i} \tag{1-6}$$

式(1-6)的物理意义就是在恒温、恒压、恒组成下，可逆地改变第 i 种表面而其它表面不变时，体系自由能的变化量。

所以在恒温、恒压、恒组成的条件下，若有几种表面同时改变，则体系自由能的变化为

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial A_1}\right)dA_1+\left(\frac{\partial G}{\partial A_2}\right)dA_2+\cdots=\sigma_1 dA_1+\sigma_2 dA_2+\cdots \qquad (1-7)$$

若各种表面积变化皆为一个单位面积时，则体系自由能的变化为

$$\Delta G=\sum_i \sigma_i \qquad (1-8)$$

式中 σ_i 前的正、负号随各种表面积的增加或减少而定。

由以上 σ 定义式中知道，表面能的单位是：$J \cdot m^{-2}$（焦耳·米$^{-2}$）。

2. 表面张力的物理意义

当我们要扩大液体表面时，会感到有一种收缩力存在，例如在测定液体表面张力时，如图 1-2 所示，用⊓形白金丝浸于液面下，然后垂直地从液面向上拉；当白金丝从液体中拉出并高于原来液面时，液体的表面积就增加了。这时，会感到液体表面有一种反抗于拉力 F 而使液体表面积缩小的力。所以从力的观点来看，液体表面张力就是张紧的液体表面收缩力。它存在于液体表面上的任何部分，其方向是切于液面而垂直于作用线上，这就是图 1-2 中所示的 σ 方向。

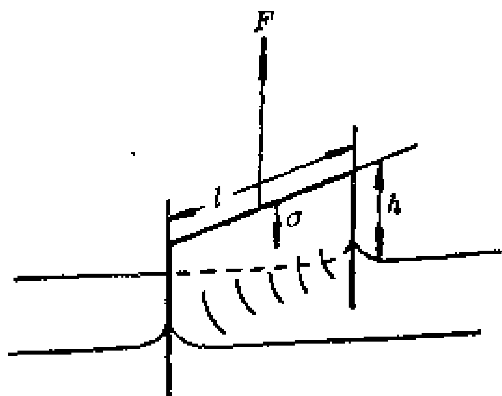


图 1-2 反抗扩张表面时的表面张力示意图

如果用拉力 F 将白金丝提到高度为 h 的过程中，对体系所做的功是 $Fh=W^*$，由于增加的表面积是 lh 的两倍，所以体系所增

加的表面能是 $2lh\sigma$。

因此

$$Fh = 2lh\sigma$$

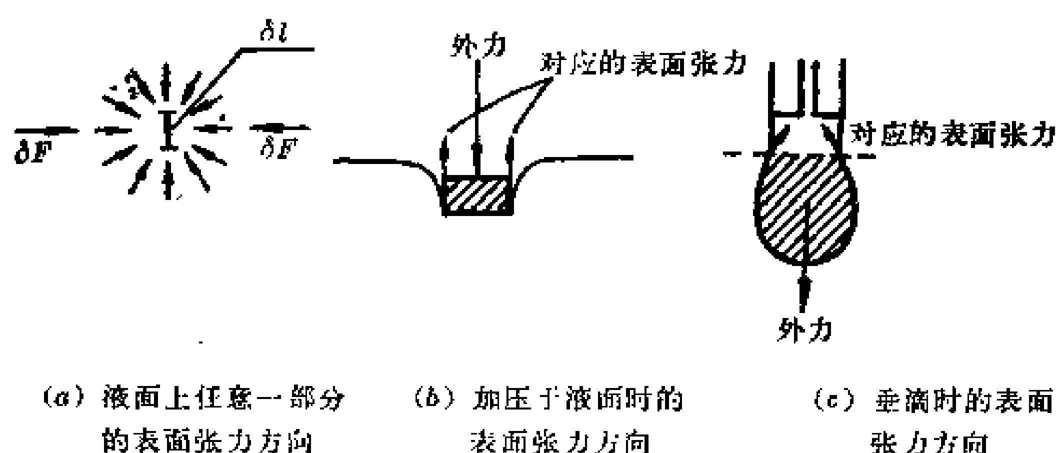
整理得

$$\sigma = F/2l \tag{1-9}$$

由上式可以看出，σ 既是表面能，又是体现在作用线的单位长度上液体表面的收缩力，所以又称为表面张力，它的单位是$N \cdot m^{-1}$（牛顿·米$^{-1}$）。

用图 1-3 的几个事例来说明液体表面张力的方向。事实上，表面张力存在于液体表面的任何部分，犹如一张拉紧的膜，如果在膜面上指定任意一直线，如图 1-3(*a*) 所示，便可确定在该线上单位长度两边所有作用力，在该线垂直方向上的总分力为 δF，而液体表面张力大小也就是这单位线段 δl 两边垂直分力的大小，即 $\sigma = \delta F/\delta l$。指定线的方位是可以任意的，而在这一点上各方向的单位线段的垂直分力总是相等的，而且在液面上各点都存在这种力。所以表面张力是表面分子间产生的吸引收缩力，它总是倾向于使表面积缩小的力，它和表面分子倾向于钻进体相是一致的。

图 1-3(*b*)和(*c*) 表示液体表面在有外力作用下，会改变形状



(*a*) 液面上任意一部分的表面张力方向　(*b*) 加压于液面时的表面张力方向　(*c*) 垂滴时的表面张力方向

图 1-3

重新维持平衡，外力的作用正好被相应的表面张力所对抗。一般外力是趋向于使表面扩大，而对应表面张力的方向是使表面缩小的方向。

表面能或表面张力的大小决定于相界面分子之间的作用力，也就是决定于两个体相的性质。它随着体相的组成、温度等的不同而异。表 1-1 列出几种常见体系的表面张力，以及与水的界面张力。

表 1-1 表面张力 σ 和水的界面张力 σ_i

($mN \cdot m^{-1}$)[注] (20 °C)

液 体	σ	σ_i	液 体	σ	σ_i
水	72.75	——	乙 醇	22.3	——
苯	28.88	35.0	正丁醇	27.5	8.5
醋酸	27.6	——	正己烷	18.4	51.1
丙酮	23.7	——	正辛烷	21.8	50.8
四氯化碳	26.8	45.1	汞	485	375

在固体表面上的表面能与表面张力有所不同。因为许多固体是各向异性的，它们的物理性质与方向有关，例如：压缩、伸长、传热、导电、透光等；同样地，表面张力也随着方向而不同。因此若要从力学角度来分析固体表面上的问题时，对于各向异性的固体，就要考虑到不同方向的表面张力不等同这一事实。而讨论表面热力学性质时，只用无向量的表面能。所以，上述图 1-2、图1-3 和式(1-9)的推导，只适用于液体。

§ 1-2 液体表面张力与温度的关系

根据实验结果表明，液体的表面张力随温度的升高而下降。图

[注] $1\ mN \cdot m^{-1} = 1 dyn \cdot cm^{-1}$，$1 N \cdot m^{-1} = 1 \times 10^3\ dyn \cdot cm^{-1}$

$1 J \cdot m^{-2} = 1 \times 10^3\ erg \cdot cm^{-2}$。

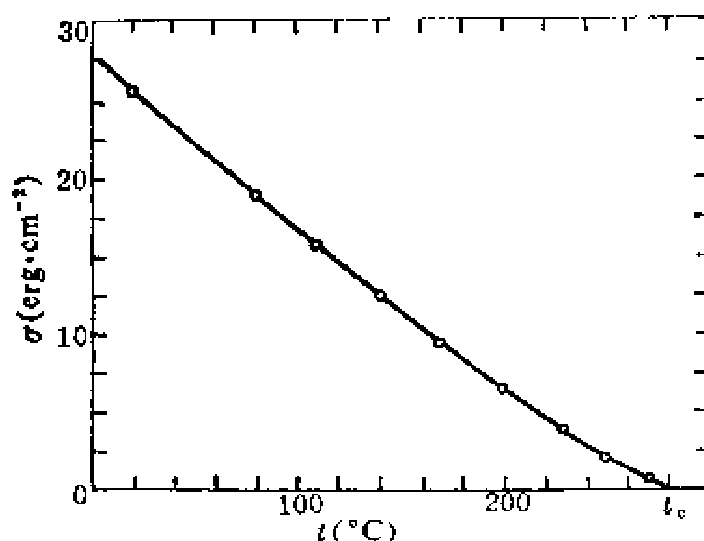


图 1-4　四氯化碳的表面张力与温度的关系曲线

1-4 是四氯化碳的表面张力随温度的变化曲线。当温度升高到接近临界温度 t_c 时，液-气界面逐渐消失，表面张力趋于零。

根据热力学的全微分关系式，由式(1-2c)、(1-2d)可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V} \tag{1-10a}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,p} \tag{1-10b}$$

对于多组分体系，根据式(1-4c)、(1-4d)，可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V,n_i} \tag{1-11a}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,p,n_i} \tag{1-11b}$$

由 σ 的定义和式(1-10)可得

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V} \tag{1-12a}$$

或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V}=\sigma-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V} \tag{1-12b}$$

$$\sigma=\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p}-T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p}$$

$$=\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p}+T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,p} \tag{1-13a}$$

或

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p}=\sigma-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,p} \tag{1-13b}$$

上述式(1-12)、(1-13)中$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V}$、$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p}$是特定条件下，改变一个单位表面积时，体系的内能、热函的相应变化；$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V}$、$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,p}$是相应的条件时，表面张力的温度系数。已知在恒温下可逆地增加体系的表面积，则体系所做的表面功为 $-\delta W^*=\sigma dA$，伴生热效应为$\delta q=TdS$。所以由式(1-10a)、(1-10b)知$T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V}$、$T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,p}$就是恒温条件下，可逆地增加单位面积时，体系所吸收热。因此，式(1-12)、(1-13)表明：当体系的表面积增大时，体系所增加的能量，一部分来自环境向体系所做的表面功，另一部分是体系为了保持恒温向环境所吸的热量。由实验说明$-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$是正值，也就是说表面张力的恒温系数应是负值。这意味着在绝热过程中，如果表面积增大，体系的温度将要下降，这与实验结果是一致的。

至于表面张力与温度的关系，目前还没有满意的方程式来描述，只有一些经验方程式。根据实验结果已经知道，非缔合性液体的表面张力与温度的关系基本上是线性的，而且可以用下式表示

$$\sigma_T=\sigma_0[1-K(T-T_0)] \tag{1-14}$$

式中 σ_T、σ_0 分别为温度 T 和 T_0 时相应的表面张力，K 为表面张力的温度系数。

当温度升高到临界温度时，液-气两相界面将消失，这时表面张力为零。Eötvös 根据这一事实，应用对应态定律导出下列方程式

$$\sigma\bar{V}^{\frac{2}{3}}=k(T_c-T) \tag{1-15}$$

式中的 $\bar{V}$ 为液体摩尔体积，T_c 为临界绝对温度，k 为常数。式(1-15)对非缔合性液体比较适合，对于非极性液体 k 值约为 2.2×10^{-7} $J\cdot K^{-1}$。

Ramsay 和 Shields 认为，实际上在略低于临界温度时，液-气界面就已经消失。因此，要将 T_c 改为 $(T_c-6.0)$，因而在式 (1-15) 的基础上提出了下列修正公式

$$\sigma\bar{V}^{\frac{2}{3}}=k(T_c-T-6.0) \tag{1-16}$$

此式是比较常用于描述表面张力与温度的关系式。

此外，Guggenheim 根据实验结果，总结出如下关系式

$$\sigma=\sigma_0(1-T/T_c)^n \tag{1-17}$$

对于有机液体 n 为 $\frac{11}{9}$，对于液态金属 n 接近于1。

总之，温度对液体或溶液的表面张力的影响是不可忽视的，因此在测定液体或溶液的表面张力时，要保持较好的恒温条件。

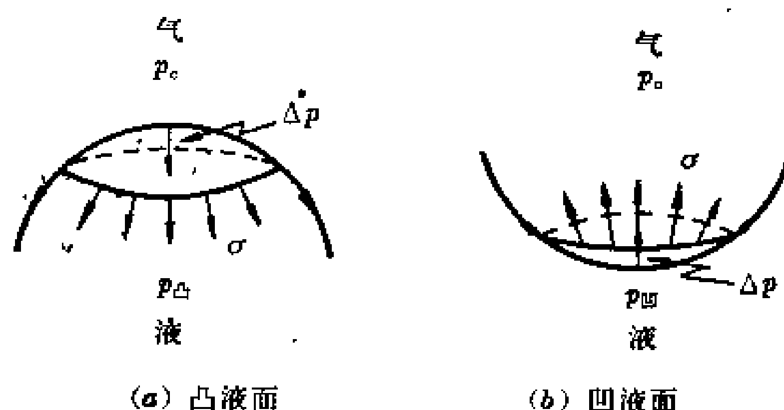
从理论上可以由 $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_{T,A}=\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p}$ 关系式来考察压力对液体表面张力的影响。但是由于 $\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p}$ 不易测定，而且测定表面张力时，体系的压力，主要通过液体的蒸气压和空气(或惰性气体)的压力来控制。在一定温度下液体的蒸气压不变，因此只能改变

空气或惰性气体的压力。但是空气或惰性气体都会溶于液体，并为液面所吸附；而且随着压力的不同，溶解度和吸附量都会改变。这样，所测的表面张力的变化包括了溶解、吸附、压力等因素的综合影响。因此，难于定量地讨论压力对液体表面张力的影响了。

§1-3 弯曲液体表面的现象

1. 弯曲液体表面下的附加压力

通常我们遇到大面积的水面总是平坦的。但是一些小面积液面，如毛细管中的液面、砂子或粘土之间的毛细缝液面，以及气泡、水珠上的液面，这些都是曲面。液体曲面下的压力与平面下的压力不同。由于存在表面张力，总是力图收缩液体体积。对于凸液面，如图 1-5(*a*) 所示，由于表面张力的方向是切于表面并垂直于



(*a*) 凸液面　　(*b*) 凹液面

图 1-5　弯曲液面下的附加压力示意图

作用线上，σ 向着缩小表面的方向，使得液体表面产生向着液体内部的附加压力Δp。如果气相压力为 p_0，凸形液面下的压力为 $p_凸$，是附加压力和气相压力之和。即 $\Delta p = p_凸 - p_0$。但凹形液面内的压力与凸形液面正好相反，如图 1-5 (*b*)所示。由于表面张力有使凹面变成平面的作用。因此液面下的压力 $p_凹$ 小于气相压力。那么，附加压力应当是 $\Delta p = p_0 - p_凹$。

如果是平液面，由于表面张力都在平面上，表面收缩力是沿着

平面作用的，对界面两侧都无作用。所以，附加压力为零。

总之，由于表面张力的作用，在弯曲液面的两边存在着压差；在曲面的曲率中心这边的体相受到附加压力。因此在曲率中心这一边体相的压力，总是比曲面的另一边体相的压力大。

2. 附加压力与曲面的曲率半径和表面张力的关系 ——Laplace 方程式

如图1-6所示，在任意弯曲液面上取一小块长方形曲面$ABCD$，其面积为 xy。在曲面上任意选两个互相垂直的正截面，它们的交线为曲面上O点的法线，两个正截面割于曲面上的两条曲线的曲率半径，分别为R_1和R_2。当曲面取得足够小时，两个曲率半径倒数之和$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}$[注]总是恒定的。如果令曲面$ABCD$沿着法线方向移动 $dz=OO'$ 距离，曲面移到 $A'B'C'D'$，其面积扩大为$(x+dx)(y+dy)$。所以移动后曲面面积增量为

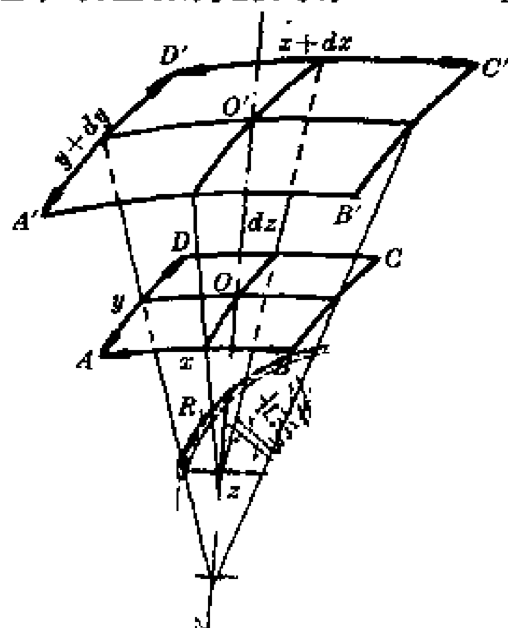


图 1-6 任意弯曲的液面扩大时所做功的分析

$$\Delta A=(x+dx)(y+dy)-xy=xdy+ydx$$

由于面积增加，体系得到的表面功为

$$W=\sigma(xdy+ydx)$$

因为曲面两边存在压差Δp，所以当曲面位移dz时，相应地体系对外做的体积功为

[注] 几何学已经证明，通过任意曲面上的一点O，作两个互相垂直的正交截面，它们的交线为曲面O点的法线，对于O点任意一对正交截面割于曲面上的两条曲线的曲率半径为R_1和R_2。它们的倒数和都有相同的值，即$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=$常数。

$$W=\Delta p \cdot xydz \tag{1-18a}$$

当体系达到平衡时，上述的表面功和体积功必然相等，即

$$\sigma(xdy+ydx)=\Delta p \cdot xydz$$

由图 1-6 可以看出，比较两个相似三角形，得

$$\frac{x+dx}{R_1+dz}=\frac{x}{R_1} \quad 或 \quad dx=\frac{x}{R_1}dz$$

$$\frac{y+dy}{R_2+dz}=\frac{y}{R_2} \quad 或 \quad dy=\frac{y}{R_2}dz$$

将dx、dy与dz的关系式代入式(1-18a)，得

$$\Delta p=\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{1-18}$$

式(1-18)就是 Laplace 方程式，这是适用于任意曲面的一般公式，它表示了附加压力与表面张力成正比，与曲率半径成反比；即曲率半径越小，附加压力越大。

如果曲面是球面的一部分，则任意的曲率半径都相等，即 $R_1=R_2=R$，因此 Laplace 方程式就可以写成

$$\Delta p=\frac{2\sigma}{R} \tag{1-19}$$

如果曲面是圆柱状，那么曲面上一个曲率半径是圆的半径 R，另一个曲率半径是∞，所以 Laplace 方程式可以写成

$$\Delta p=\frac{\sigma}{R} \tag{1-20}$$

如果是气相中的气泡，如肥皂泡一样，这时，由于泡有两个气-液界面，而且这两个球形界面的半径基本相等，所以，气泡内外的压差为

$$\Delta p=\frac{4\sigma}{R} \tag{1-21}$$

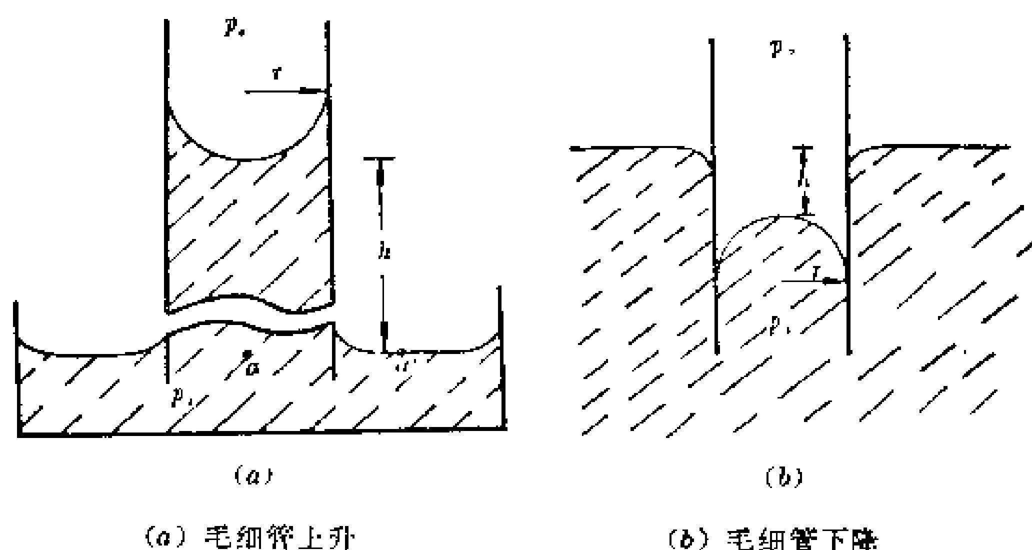
这表明一个肥皂泡，它的泡内压力比外压力大，因此吹出肥皂泡后，若不堵住吹管口，泡就很快缩小，直至缩成液滴。

3. 毛细管上升现象

如图 1-7(*a*)，当毛细管壁能被液体很好地润湿时，毛细管内液面就呈现凹半球面。因为凹液面上方气相的压力 p_0 是大气压，而凹液面下方液相的压力 p_i 比大气压小，其压差为$\Delta p=\frac{2\sigma}{r}$。这里的 r 是凹液面的曲率半径，也是毛细管的半径。所以要保持管内、外液体在同一水平上，a、a'两处的压力相等，毛细管内的液柱必然要上升 h 的高度，使 $p_0=p_i+\Delta\rho gh$。因此毛细管上升的高度与附加压力成正比，即

$$\Delta p=\frac{2\sigma}{r}=\Delta\rho gh \tag{1-22}$$

式中 $\Delta\rho$ 是界面两边的液相和气相的密度差，g 是重力加速度。



(*a*) 毛细管上升　　(*b*) 毛细管下降

图 1-7

同样可以理解，当液体不能润湿毛细管壁时，管内液面就呈现凸形半球面。因为凸液面下方液相的压力比液面上方气相压力大，所以管内液柱反而下降。如图 1-7(*b*)所示，下降的深度 h 也

是与附加压力成正比，同样服从上述式(1-22)。可将此式移项得

$$\frac{2\sigma}{\Delta\rho g}=rh=A^2 \tag{1-23}$$

式中 A 为毛细管常数。

以上讨论的两种情况，都是属于液面与管壁形成的接触角 $\theta=0°$ 和 $\theta=180°$ 的极限条件。而通常遇到的往往是液面与管壁形成一定接触角 θ 的情况。如图1-8所示，如果这时液面仍然是圆球面的一部分，而且液面的曲率半径为 $R=R_1=R_2$，由于 $\frac{r}{R}=\cos\theta$，所以式(1-19)可以写成

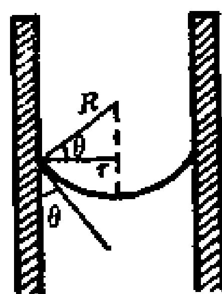


图 1-8

$$\Delta p=\frac{2\sigma\cos\theta}{r} \tag{1-24}$$

相应地毛细管上升或下降公式应为

$$\Delta\rho gh=\frac{2\sigma\cos\theta}{r} \tag{1-25}$$

4．非球形液面的精确处理

实际上，毛细管内的液面不可能都是球面的一部分，而是以毛细管中心轴为旋转轴的旋转曲面。因此，要对毛细管上升进行精确的计算，还必须考虑弯月面与球面的偏离。比较精确的处理方法就是考虑弯月面上的任意点 (x, y) 的两个相应曲率半径 R_1、R_2 随 x, y 的坐标而改变。设毛细管截面是个圆，则弯月面的旋转剖面图如图1-9所示。任意一点的一个曲率半径 R_1 摆动面就在纸面上。y 轴选在毛细管的中心轴，它表示在弯月面上任意点对管外水平面的高度坐标；x 轴垂直于 y 轴，它表示在弯月面上任意点

与毛细管中心轴距离的坐标。从解析几何可知，曲面上任意点的两个曲率半径 R_1、R_2 可表示为[注]

〔注〕 若毛细管弯月面上任意点 $P(x,y)$，它的两个相互垂直的曲率半径分别为 R_1、R_2。设 R_2 的面垂直于纸面，R_1 的面平行于纸上，与弯月面相交的方程式是 $y=f(x)$，如注图(a)中的 PM 曲线。在 P 点附近取一点 M，令弧长 $\widehat{PM}=\Delta S$。P 点和 M 点的切线倾角分别为 ϕ、ϕ'。所以切线转角为 $\Delta\phi=\phi'-\phi$。

根据曲率定义 $K=\dfrac{1}{R_1}=\lim\limits_{M\to P}\dfrac{\Delta\phi}{\Delta S}=\dfrac{d\phi}{dS}$。如注图(b)所示，

$$\widehat{PM}=\Delta S=\sqrt{(\Delta x)^2+(\Delta y)^2}$$

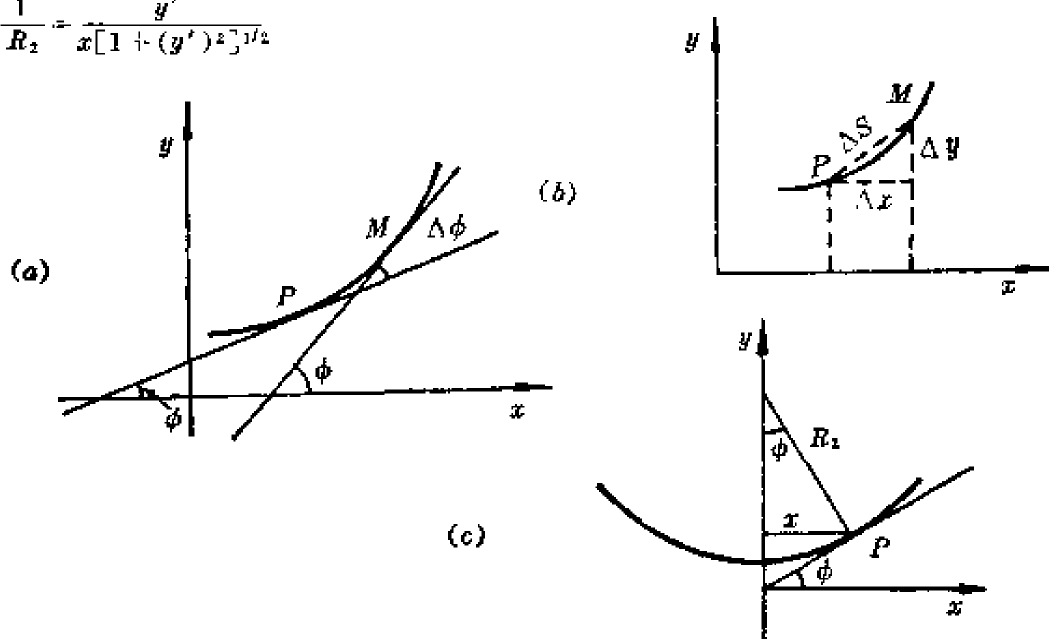
当 $\Delta x\to 0$ 时，$\dfrac{\Delta S}{\Delta x}=\dfrac{dS}{dx}$，$\dfrac{\Delta y}{\Delta x}=\dfrac{dy}{dx}$。因此 $dS=dx\sqrt{1+\left(\dfrac{dy}{dx}\right)^2}$，由于 $\tan\phi=y'=\dfrac{dy}{dx}$，故 $\phi=\tan^{-1}y'$，$d\phi=\dfrac{1}{1+(y')^2}dy'$，而 $dy'=y''dx$。所以 $d\phi=\dfrac{y''}{1+(y')^2}dx$。因此在曲线 $y=f(x)$ 上 P 点的曲率为

$$K=\frac{d\phi}{dS}=\frac{y''}{1+(y')^2}\Big/[1+(y')^2]^{1/2}=\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}}=\frac{1}{R_1}$$

如注图(c)所示，垂直于纸面摆动的曲率半径 R_2，是弯月面上 P 点的法线与毛细管中心轴线交点的线段

$\sin\phi=\dfrac{x}{R_2}$，$\dfrac{1}{R_2}=\dfrac{\sin\phi}{x}$，因为 $\sin\phi=\dfrac{\tan\phi}{(1+\tan^2\phi)^{1/2}}=\dfrac{y'}{[1+(y')^2]^{1/2}}$，所以：

$$\frac{1}{R_2}=\frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}}$$



注 图

$$\frac{1}{R_1}=\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}}$$

$$\frac{1}{R_2}=\frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}}$$

式中：$y'=dy/dx$；$y''=d^2y/dx^2$，由式(1-23)可以得到表示任意弯月面的毛细管上升公式为

$$\Delta p=\Delta\rho gh=\sigma\left[\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}}+\frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}}\right]$$

为了方便，令$y'=P$、$y''=\dfrac{PdP}{dy}$，并将毛细管常数定义式(1-23)代入上式，并以y代h得

$$\frac{2y}{A^2}=\frac{\Delta\rho gy}{\sigma}=\frac{P\dfrac{dP}{dy}}{(1+P^2)^{3/2}}+\frac{P}{x(1+P^2)^{1/2}} \tag{1-26}$$

由于毛细管液柱的重量为

$$W=\Delta\rho g2\pi\int_0^r xydx \tag{1-27}$$

将式(1-26)代入式(1-27)，消去y并进行积分得

$$W=2\pi\sigma\int_0^r\left[\frac{xdP}{(1+P^2)^{3/2}}+\frac{Pdx}{(1+P^2)^{1/2}}\right] \tag{1-28}$$

在方括号内的两项，就是$xP/(1+P^2)^{1/2}$的全微分，所以积分的结果是

$$W=2\pi\sigma\left[\frac{xP}{(1+P^2)^{1/2}}\right]_{x=0,\ P=0}^{x=r,\ P=\tan\phi}=2\pi\sigma\left[\frac{r\tan\phi}{(1+\tan^2\phi)^{1/2}}\right]$$

$$=2\pi r\sigma\sin\phi \tag{1-29}$$

由图 1-9(b)可见，若$x=r$时，$P=\tan\phi$，由于$\phi=90^\circ-\theta$，$\sin\phi=\cos\theta$，所以

$$W=2\pi r\sigma\cos\theta \tag{1-30}$$

此式表明毛细管内液柱重量是表面张力的垂直分力$\sigma\cos\theta$和毛细管周长$2\pi r$的乘积的力所支持的，只要得到正确的液柱重量就

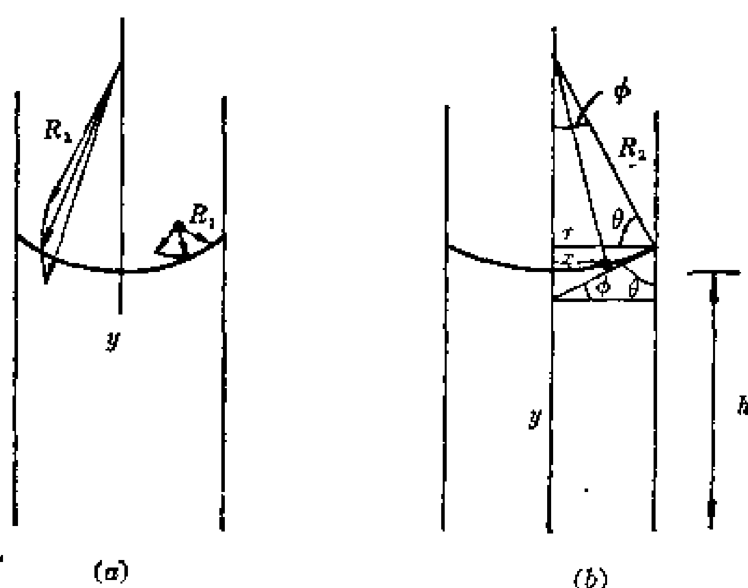


图 1-9　任意通过 y 轴的平面与毛细管弯月面的剖面图

能得到表面张力 σ。

式(1-30)虽然是精确公式，但毛细管内液柱重量无法从实验测得；而通常所能测定的仅仅是从毛细管弯月面底到毛细管外水平液面的高度 h。而高度和 W 之间关系目前还未解决，所得到的也仅仅是近似解，而且还要通过十分繁琐的数学处理。这里只介绍一种比较简便的，由 Lord Rayleigh 提出的级数展开式

$$\frac{2\sigma}{\Delta\rho g}=a^2=r[h+(r/3)-(0.1288r^2/h)+(0.1312r^3/h^2)+\cdots] \tag{1-31}$$

式中右边第一项是式(1-23)的毛细管常数定义项；第二项是考虑半球弯月面部分的液体重量，以后各项是对弯月面偏离球面的校正。

5. 液体蒸气压与表面曲率的关系

通常说在一定温度下气、液到达平衡时，液体的蒸气压有一定值，这指的是液面呈平面的情况。如果液面是呈弯曲面，那么由于

液面两边的压力不同，到达平衡时，体系的化学势必然与液面为平面时的情况不一样。结果造成微小液滴的蒸气压要比平面液面的蒸气压大。根据热力学液-气平衡的条件 $\mu_{液}=\mu_{气}$。所以在一定温度下，体系从平面液-气平衡状态，变成液滴的液-气平衡状态，这就要求 $d\mu_{液}=d\mu_{气}$，所以

$$\tilde{V}_{液}dp=RTd\ln p_{气-液} \tag{1-32 a}$$

式中 $\tilde{V}_{液}$ 为液体的摩尔体积，p 为液体内所受的压力，$p_{气-液}$ 为气相中与液体平衡的蒸气分压。

设液面为平面时，液体内所受压力为 p_x（与外压相等），而气相中平衡的蒸气分压为 p_0，即正常蒸气压。当外压不变，把液体分散成半径为 a 的微小液滴时，液滴内所受的压力变为 p_i，此时与液滴平衡的蒸气分压为 p_a。这就确定了式（1-32 a）的积分上下限，即

$$\int_{p_x}^{p_i}\tilde{V}_{液}dp=\int_{p_0}^{p_a}RTd\ln p_{气-液}$$

积分得

$$\tilde{V}_{液}(p_i-p_x)=RT\ln\frac{p_a}{p_0} \tag{1-32 b}$$

(p_i-p_x)就是液滴曲面内外压力差，用公式(1-19)代入可以得到（这里用半径 a 代式(1-19)中的R）。

$$\tilde{V}_{液}\frac{2\sigma}{a}=RT\ln p_a/p_0$$

或

$$\frac{2\sigma}{a}\cdot\frac{M}{\rho}=RT\ln p_a/p_0 \tag{1-33}$$

式中M、ρ 分别为液体的分子量和密度。式(1-33)就是 Kelvin方程式，它表明液滴越小，与之相平衡的蒸气压越大。当液滴半径 $a\to\infty$时，液体的蒸气压从 $p_a\to p_0$，表 1-2 列出了不同半径水滴的相对蒸气压变化。因此当没有灰尘存在时，水蒸气虽然超过了正

表 1-2 水滴半径与相对蒸气压的关系

a(cm)	p_a/p_0
10^{-4}	1.001
10^{-5}	1.011
10^{-6}	1.111
10^{-7}	2.95

常的饱和蒸气压 p_0，水蒸气很难凝结成水滴，而可能形成很高的过饱和水蒸气压。如果这时撒入凝结核心，可使蒸气迅速凝结为水。人工降雨就是根据这原理进行的。

当液体在玻璃毛细管中形成凹月面时，如图 1-8 所示，情况正好相反，与液体相平衡的蒸气分压 p_r 要比正常的蒸气压 p_0 小。由式(1-32 b)，因为 $p_x>p_i$，所以相应的表示为

$$\bar{V}_{液}(p_x-p_i)=RT\ln\frac{p_0}{p_r}$$

再用式(1-24)代入，就得到凹液面的 Kelvin 方程式

$$\bar{V}_{液}\frac{2\sigma}{r}\cos\theta=RT\ln\frac{p_0}{p_r} \qquad (1\text{-}34)$$

式中 r 是毛细管的半径。如果液体能很好地润湿毛细管，这时 $\theta\simeq0°$，$\cos\theta\simeq1$；液体在毛细管中的弯月面，可以看成是半球面，因此，液体弯月面的曲率半径等于毛细管的半径，即 $R=r$。根据式(1-34)可以知道，毛细管越细，相应平衡的液体蒸气压越低。所以毛细管凝聚现象，往往在蒸气压小于正常饱和蒸气压 p_0 时就能发生。

6. 液体和固体的溶解度与表面曲率的关系

与上述理论相似，当油滴分散在水中形成乳状液时，油在水中的溶解度，将随油滴的半径减少而增加。因为当体系到达平衡时，油在油相与油在水溶液中的化学势相等。令 μ_{O-O} 为油在油相内

的化学势，μ_{O-W} 为油在水中的化学势，即

$$\mu_{O-O}=\mu_{O-W}$$

而

$$d\mu_{O-O}=d\mu_{O-W}$$

所以

$$\tilde{V}_O dp=RTd\ln S \tag{1-35 a}$$

式中 $\tilde{V}_O$ 为油的摩尔体积，S 表示油在水中的溶解度。当油水界面为平面时，液体内所受的压力为外压 p_r，油在水中的溶解度为 S_O；在外压不变时，将油分散成半径为 a 的油滴，此时油滴内所受的压力为 p_i，油在水中的溶解度为 S_a，以此作为积分的上下限，对式(1-35 a)进行积分，再将式(1-19)代入，可得

$$\tilde{V}_O\frac{2\sigma}{a}=RT\ln\frac{S_a}{S_O} \tag{1-35 b}$$

式中 σ 为油水界面张力。

同样可以求得固体的颗粒大小，与它在水中溶解度的关系式。显然，颗粒越小，溶解度越大。

$$\tilde{V}_{固}\frac{2\sigma}{a}=RT\ln\frac{S_{a'}}{S_{固}} \tag{1-36}$$

式中 $\tilde{V}_{固}$ 为固体的摩尔体积，σ 为固-液界面能，$S_{固}$、$S_{a'}$ 分别为大块固体和微小颗粒的固体在水中的溶解度。

§1-4 表面张力的测定

测定表面张力的方法有很多种，这里只介绍几种常用而又简便的方法。

1. 毛细管上升法

毛细管上升法是测定表面张力最准确的一种方法。这个方法研究得最早，在理论上和实验上都比较成熟而严密。因此，后来发展的其他方法虽然都具有不少优点，但是目前还一直用毛细管上升法所测定的表面张力数据作为标准。

测定用的毛细管要求采用透明干净的玻璃毛细管，其内管横截面要求是圆形的，管径大小要均匀。用测高仪所测定的液柱上升的高度是毛细管弯月底到管外的水平液面的高度差。所以测定时毛细管只要竖直放在液面上即可，这个方法只能测定能很好地润湿毛细管的液体(即 $\theta \simeq 0$)，但不能用于测定碱性溶液。

2. 滴体积法(或滴重法)[注]

图 1-10 中的内管是用一支吸量管吹制成，管端磨平，并垂直地安装在套管内。将套管置于恒温槽中，保持一定温度，用读数显微镜测准管端外直径 $2r$。当液体自管中滴出时，可以从液体滴出的体积和读数求得每滴液体的体积 V （或称量滴出液体的重量，而得到每滴液体的重量）。平衡时液体的表面张力 σ 乘以管口外周界长度 $2\pi r$，应等于液滴的重 $\Delta\rho Vg$，即



图 1-10 滴体积法的装置

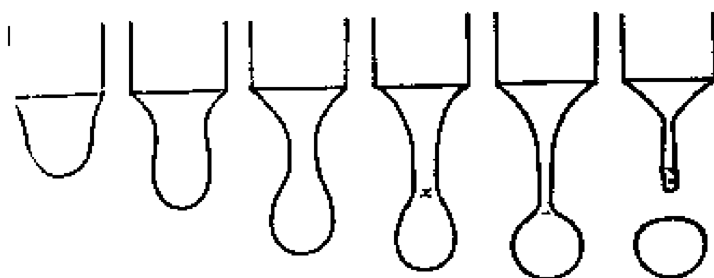


图 1-11 液滴滴落时的快速照相图

$$2\pi r\sigma=\Delta\rho Vg \tag{1-37}$$

式中 $\Delta\rho$ 为液体密度与空气密度之差，g 为重力加速度。实验证明，式(1-37)只适用于理想情况。图 1-11 是液滴滴落时的实际情况，这是一个液滴滴落时的高速连续拍摄照片示意图，说明滴落的液滴仅仅是平衡悬滴的一部分，而且滴落的液滴不垂直于管端平

［注］ 朱步瑶、赵国玺：化学通报，6(1981)341。

面。因此实际计算时，必须对式(1-37)加以校正。

以$f(V/r^3)$表示校正因子，它与V/r^3有关，因此式(1-37)应改成

$$\Delta\rho Vg=2\pi r\sigma f(V/r^3)$$

或

$$\sigma=\frac{\Delta\rho Vg}{2\pi rf(V/r^3)}=\frac{\Delta\rho Vg}{r}F \qquad (1-38)$$

式中 $F=\frac{1}{2\pi f(V/r^3)}$。表 1-3 列出校正因子 F 的数值。校正因子表值是用不同半径的滴液管，对水和苯进行滴体积的测定，并以毛细管上升法测定的表面张力，作为标准值计算。

根据实验测得的 r、V 数据计算出 V/r^3 的值，并由表 1-3 查得 F 值。然后用式(1-38)就可以计算得到表面张力。

表 1-3 滴重法的校正因子 F 值

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
5000	0.172	2.637	0.26224	0.816	0.2550
250	0.198	2.3414	0.26350	0.771	0.2534
58.1	0.215	2.0929	0.26452	0.729	0.2517
24.6	0.2256	1.8839	0.26522	0.692	0.2499
17.7	0.2305	1.7062	0.26562	0.658	0.2432
13.28	0.23522	1.5545	0.26566	0.626	0.2464
10.29	0.23976	1.4235	0.26544	0.597	0.2445
8.190	0.24398	1.3096	0.26495	0.570	0.2430
6.662	0.24786	1.2109	0.26407	0.541	0.2430
5.522	0.25135	1.124	0.2632	0.512	0.2441
4.653	0.25419	1.048	0.2617	0.483	0.2460
3.975	0.25661	0.980	0.2602	0.455	0.2491
3.433	0.25874	0.912	0.5885	0.428	0.2526
2.995	0.26065	0.865	0.2570	0.403	0.2559

[注] V/r^3 在 2.637～1.2109 之间时，校正项的实验误差在 0.1% 以内。在 10.29～0.865 之间为 0.2% 以内。

滴体积(滴重)法也适用于液-液界面张力的测定。为此，要将图 1-10 中的滴液管管端伸入另一种密度小的液体中，让滴液管中的液体自由滴落。同样地测定液滴滴数和滴落液体体积(或称重)，就可以根据下式计算出液-液界面张力

$$\sigma_{1,2}=\frac{(\rho_1-\rho_2)Vg}{r}\times F \tag{1-39}$$

式中 $\sigma_{1,2}$ 为液体 1 与液体 2 的界面张力，ρ_1、ρ_2 分别为它们的密度，其他符号与前同。

3. 挂环法(也称 Dü Nouy 法)

通常用铂丝制成圆形挂环，将它挂在扭力秤或链式天平上，并使环平面与液面恰好完全平行接触，然后测定挂环与液面脱离时的最大拉力 F。设拉起来的液体呈圆柱形，拉力就等于柱中液体重量 Mg。M 表示拉起的液体质量，g 表示重力加速度。若环的内半径为 R'，r 是环丝的半径。所以环的外半径为 $R'+2r$。R 是环的平均半径，即 $R=R'+r$。则

$$F=Mg=2\pi R'\sigma+2\pi(2r+R')\sigma=4\pi(R'+r)\sigma$$

因为

$$F=W_{总}-W_{环}$$

式中 $W_{总}$ 为挂环脱离液面时的最大拉力，它扣去环的重量 $W_{环}$ 后，就是挂环拉起的液体重量 Mg，所以

$$4\pi R\sigma=W_{总}-W_{环} \tag{1-40 a}$$

实际上，式(1-40a)并不代表真实情况，所拉液体并不是圆柱形，而是如图 1-12 所示。因而在实际使用时，必须乘上一个校正因子，通过实验总结得到的经验公式为

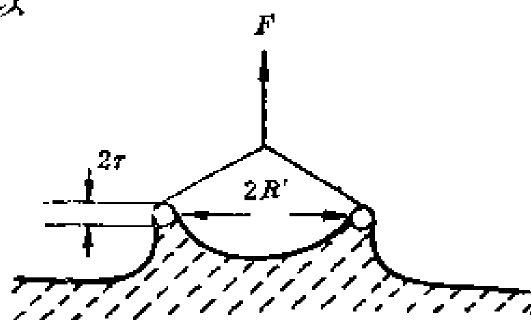


图 1-12 挂环法示意图

$$\sigma=\frac{\Delta W}{4\pi R}\cdot f\left(\frac{R^3}{V}\cdot\frac{R}{r}\right) \tag{1-40 b}$$

式中 $\Delta W = W_{总} - W_{环}$，校正因子是$\left(\frac{R^3}{V}\right)$和$\left(\frac{R}{r}\right)$的函数，$V$ 是挂环拉起的液体体积，可以由 $Mg = V\rho g$ 求得，校正因子可以从图 1-13 中查到。如要获得更精确的校正数据，可查有关资料。[注]

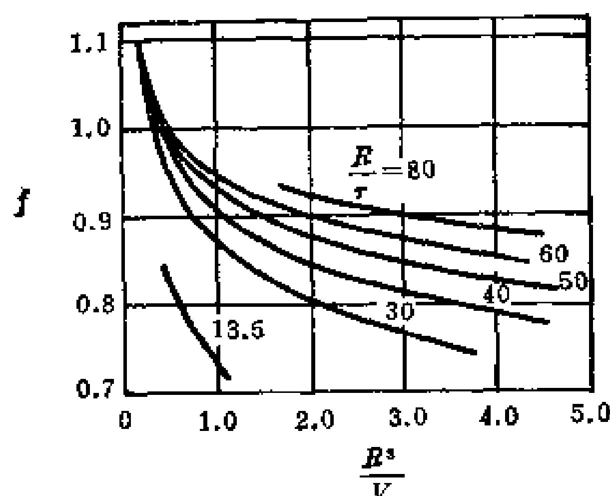


图 1-13 挂环法校正因子曲线图

如果要测定液-液界面张力，只要将挂环改为棒式环就可以了。测定时将它上部的硬杆夹在扭力秤的金属杆末端。开始时，将环的平面置于液-液界面上，然后用向下压或向上拉的方式，来测定液-液界面张力。压下与拉起所需的力常常有差异。这可能与界面结构或者是上下两个液体与环的接触角不同有关。

4. 最大压力气泡法

本方法的装置简图如图 1-14，令毛细管管口与被测液体的表面接触，然后从 A 瓶放水抽气，随着毛细管内外压差逐渐增大，毛细管口的气泡慢慢长大，泡的曲率半径开始时从大变小，经过一个

［注］ 贝歇尔：乳状液理论与实践（379～382 页）（1978），科学出版社，北京大学胶体化学教研室译。

W. D. Harkins, *J. A. C. S.* 52(1930)1751.

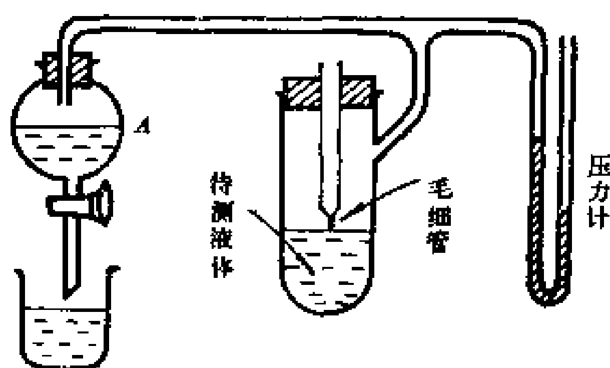


图 1-14　最大压力气泡法装置图

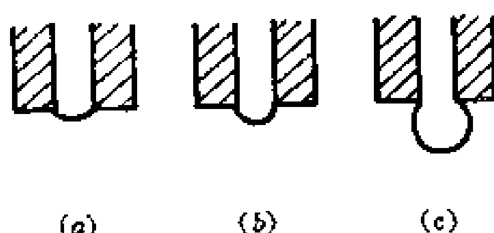


图 1-15　气泡的形成过程，(b) 的气泡半径等于毛细管内半径

最小值后又逐渐变大。如图 1-15 所示，假设在这个过程中，气泡的表面都是球面的一部分，那么，当它的半径等于毛细管的内半径时，如图的情况(b)，气泡表面恰好是个半球面，这时半径达到最小值，而泡内压力达到最大值，并可以由U形压力计的压差 h 测得，所以根据泡内最大的附加压力Δp_{max}和毛细管的内半径 r，就可以计算表面张力

$$\Delta p_{max} = \rho g h = 2\sigma / r \tag{1-41}$$

式中 ρ 是U型压力计的液体密度。根据以上所述要求液体能很好地润湿毛细管，保证气泡从内管形成，才能用毛细管内半径计算表面张力。

本方法与接触角无关，而且装置简单、测定迅速。同时由于是动态法，气-液界面不断更新，表面活性的杂质影响比较小，所以适用于测定纯液体或新净的、溶质分子量比较小的溶液表面张力。

式(1-41)只适用于气泡是个半球的情况，但实际上所形成的泡不完全是球形，因此要准确测定表面张力时，也要经过校正。校正原理与毛细管上升法相似。通常采用内径比较小的毛细管，可以不必进行复杂的校正计算。如果要得到精确校正数据，可参阅

有关文献。[注]

5. 挂片法

挂片法是一种比较简便，又不需要校正的方法，测定时只要在扭力秤或链式天平上，挂一块薄片来代替挂环，如图 1-16 所示，薄片可以采用铂片、云母片或显微镜盖玻片。有两种测定方式。

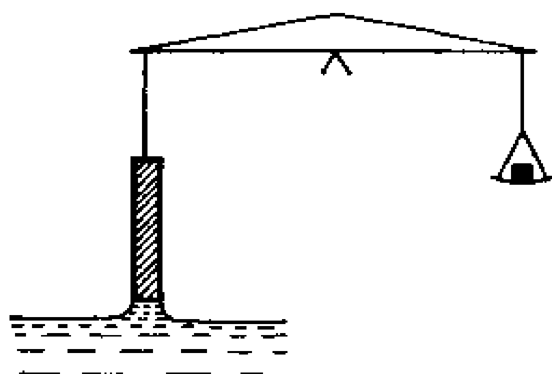


图 1-16 挂片法示意图

一种是和挂环法一样，使薄片恰好与被测液面相接触，然后测定薄片与液面拉脱的最大拉力。所以

$$\Delta W = W_{总} - W_{片} = 2l\sigma$$

或

$$\sigma = \frac{\Delta W}{2l} \qquad (1\text{-}42\,a)$$

设 l、d 分别为薄片的片厚和片宽，当 $l \gg d$，则片与液体接触的周长为 $2(l+d) \simeq 2l$，$W_{总}$ 为薄片与液面拉脱的最大拉力，$W_{片}$ 为薄片重。

另一种测定方法，称为静态法。测定时，先在秤上调节好与薄片相平衡的重量，然后将液面逐渐升高，当液面恰好与挂着的薄片相接触时，所增加的重量就等于作用在片与液体接触周界上的表

[注] S. Sugden: *J. Chem. Soc.*, (1922)858, (1924)27. C. H. J. Johnson: *J. Colloid. Interface Sci.*, 47(1974)117.

面张力，所以同样可用(1-42 a)式计算。根据实验测定表明，用本方法测定表面张力可准确至0.1%以内，同时还无须校正。但是，挂片法要求液体能很好地润湿薄片，即液体与薄片的接触角为零，否则式(1-42 a)要改为

$$\Delta W = 2l\sigma\cos\theta \tag{1-42 b}$$

可是准确测定接触角是不容易的，所以严格地说，当液体与薄片有一定接触角时，就不能采用这个方法来测定表面张力。通常为了保证液体能很好地润湿薄片，要用细砂纸将薄片打毛。如果要测定油的表面张力，可以将云母片在煤气灯焰上熏上一层灯黑就能使油很好地润湿薄片。

挂片法也可以用于测定液-液界面张力，但必须使薄片能被下层液体所润湿。

这里介绍的五种方法各有优缺点，视实验条件和测定要求来选用。通常不需要准确测定一种溶液的表面张力，而只要知道随着浓度变化或其他因素的影响，溶液的表面张力的变化，往往选用一种已知表面张力的液体作为标准，先求出上述任意一种方法的仪器常数，然后再测定所求的液体的表面张力。

§1-5 液体与固体的界面

1. 液体在固体表面上的润湿作用和接触角

在日常生活以及生产过程中，人们经常碰到许多润湿现象。例如施用农药时，要求药液在植物枝叶上附着并铺展，以期发挥最大的药效。涂刷油漆时，要求展成薄层又不脱落。此外，如润滑、矿物浮选、防水材料等等都存在润湿与不润湿的问题。

液体在固体表面上的润湿现象可分为沾湿、浸湿和铺展三种情况，现在分别讨论如下。

(1) 沾湿：这是将气-液界面与气-固界面，转变为液-固界面

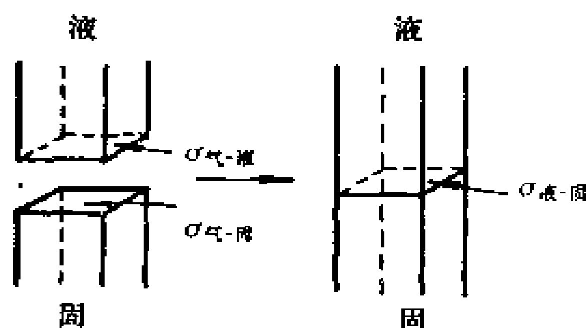


图 1-17　液体在固体上沾湿过程的示意图

的过程，用图1-17来表示。从热力学观点着眼，当界面均为一个单位面积时，在恒温恒压下，这个过程中体系自由能的变化为

$$\Delta G=\sigma_{液-固}-\sigma_{气-固}-\sigma_{气-液} \tag{1-43}$$

式中 $\sigma_{液-固}$、$\sigma_{气-固}$、$\sigma_{气-液}$ 分别表示液-固、气-固、气-液的界面张力。当体系自由能降低时，它向外所做的功为

$$W_a=\sigma_{气-固}+\sigma_{气-液}-\sigma_{液-固} \tag{1-44}$$

W_a 称为粘附功。它是液、固粘附时，体系对外所做的最大功。显然，W_a 愈大，体系愈稳定，则液-固界面结合得愈牢。所以，$W_a\geqslant 0$ 是液体沾湿固体的条件。

对于两个同样的液面转变成一个液体柱的过程，往往用内聚功 W_c 表示

$$W_c=\sigma_{气-液}+\sigma_{气-液}-0=2\sigma_{气-液} \tag{1-45}$$

W_c 的大小是液体本身结合牢固程度的一种量度。

（2）浸湿：如图 1-18 所示，是指将气-固界面转变为液-固界

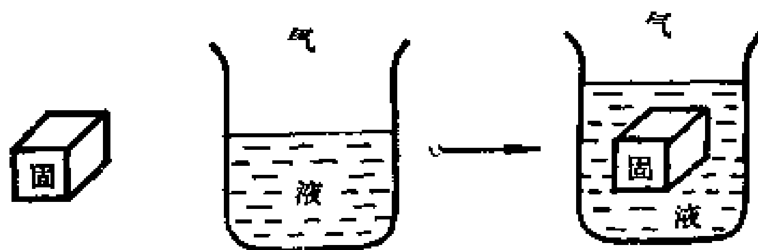


图 1-18　固体浸湿过程示意图

面的过程，而液体表面在这个过程中没有变化。与上述讨论相似，在恒温、恒压条件下，设浸湿面积为一个单位面积，在这个过程中，体系自由能降低或对外所做的功为

$$\Delta G=\sigma_{液-固}-\sigma_{气-固} \tag{1-46}$$

或

$$W_i=\sigma_{气-固}-\sigma_{液-固} \tag{1-47 a}$$

式中 W_i 称为浸湿功，所以 $W_i\geqslant0$ 是液体浸湿固体的条件。它的大小可以作为液体在固体表面上，取代气体的能力的量度。在润湿作用中，也用它来表示对抗液体表面收缩而产生的浸湿能力，所以又称为粘附张力，用 A 表示

$$W_i=A=\sigma_{气-固}-\sigma_{液-固} \tag{1-47 b}$$

（3）铺展：铺展过程是表示当液-固界面取代了气-固界面的同时，气-液界面也扩大了同样的面积，如图 1-19 所示，原来 ab 界面是气-固界面，当液体铺展后，ab界面转变为液-固界面，而且增加了同样面积的气-液界面。

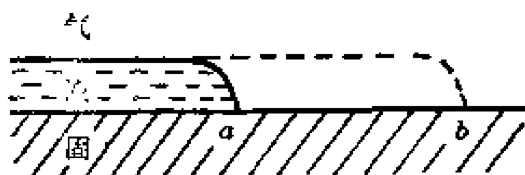


图 1-19　液体在固体表面上的铺展

在恒温恒压下当铺展面积为一个单位面积时，体系自由能的降低或对外所做的功用 S 表示，则

$$S=\sigma_{气-固}-(\sigma_{液-固}+\sigma_{气-液}) \tag{1-48 a}$$

式中 S 称为铺展系数。当 $S\geqslant0$ 时，液体可以在固体表面上自动铺展。

若应用粘附张力的定义，将式(1-47 b)代入式(1-48 a)则可以得到

$$S = A - \sigma_{气-液} \quad (1\text{-}48\,b)$$

当 $S \geqslant 0$ 时，$A \geqslant \sigma_{气-液}$，这说明液-固粘附张力大于液体表面张力时，可以发生自动铺展。

综上所述，比较式(1-44)、(1-47)、(1-48)的结果表明，对于同一个体系是 $W_a > W_i > S$。因此，若 $S \geqslant 0$ 时，则 W_a 和 W_i 也一定大于零，这说明铺展是润湿的最高条件。换句话说，如果液体能在固体上铺展，它也一定能沾湿和浸湿固体。

至于一种液体在另一种完全不互溶的液体上的铺展现象，与上述所讨论的情况类似，将在第三章不溶性薄膜一节中详细讨论。

以上是用热力学对三种润湿情况进行分析，可是三种界面张力中，只有 $\sigma_{气-液}$ 可以通过实验来测定，而 $\sigma_{气-固}$、$\sigma_{液-固}$ 值目前还无法测定。所以(1-44)、(1-47)、(1-48)三个公式都只是理论上的分析，在实际工作中不可能作为判断的依据。幸而人们还发现润湿现象与接触角有关，而接触角可以通过实验来测定。因此，根据上述理论分析，藉 $\sigma_{气-液}$ 和接触角的数据，可以作为各种润湿现象的依据。

2. 接触角与润湿的关系

让液体在固体表面形成液滴，将形成如图 1-20 所示的水滴，

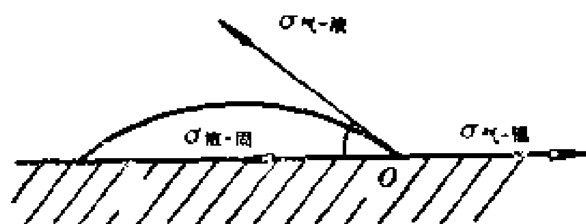


图 1-20 液滴在固体表面上气、液、固三相界面上的张力平衡

到达平衡时，在气、液、固三相接触的交界线处，液体会形成一定大小的接触角，如图中的 θ 角，是三相交界线上任意点 O 的液体表面张力 $\sigma_{气-液}$ 和液-固界面张力 $\sigma_{液-固}$ 间夹角。如果是水银滴于玻璃

上，它几乎形成一个小球，如图 1-21。其接触角就大于90°。所以，接触角与润湿情况有密切的关系。

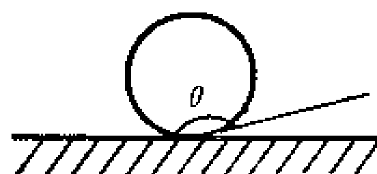


图 1-21　水银滴在玻璃板上的接触角

根据界面张力的概念，在平衡时，三个界面张力在三相交界线任意点上，力的矢量之和为零。所以根据图 1-20，界面张力与接触角 θ 有如下关系

$$\sigma_{气-固}=\sigma_{液-固}+\sigma_{气-液}\cos\theta \tag{1-49}$$

式(1-49)称为 Young 方程式，又称为润湿方程式。虽然 $\sigma_{气-固}$ 和 $\sigma_{液-固}$ 两个张力性质难于理解，但这公式的结论与实际情况相符，所以是正确的。

若将润湿公式代入式(1-44)、(1-47)、(1-48)，可以得到如下结果

$$\begin{aligned}W_a&=\sigma_{气-固}+\sigma_{气-液}-\sigma_{液-固}\\&=\sigma_{气-液}(1+\cos\theta)\end{aligned} \tag{1-50a}$$

$$\begin{aligned}A&=\sigma_{气-固}-\sigma_{液-固}\\&=\sigma_{气-液}\cos\theta\end{aligned} \tag{1-51 a}$$

$$\begin{aligned}S&=\sigma_{气-固}-\sigma_{液-固}-\sigma_{气-液}\\&=\sigma_{气-液}(\cos\theta-1)\end{aligned} \tag{1-52 a}$$

以上三个方程式说明，原则上只要测定了液体表面张力 $\sigma_{气-液}$ 和接触角 θ，就可以计算粘附功、粘附张力和铺展系数，用以判断各体系的润湿情况。还可以看到，接触角的数据也能作为判别润湿情况的依据。显然，接触角愈小，润湿性能愈好；同时，根据热力学判据条件，还可推导出接触角的判据条件如下

	热力学判据条件	接触角判据	
沾湿	$W_a=\sigma_{气-液}(1+\cos\theta)\geqslant 0$	$\theta\leqslant 180°$	(1-50 b)
浸湿	$A=\sigma_{气-液}\cos\theta\geqslant 0$	$\theta\leqslant 90°$	(1-51 b)

铺展　$S=\sigma_{气-液}(\cos\theta-1)\geqslant 0 \qquad \theta\leqslant 0°$　(1-52 b)

通常将 θ 作为润湿与否的依据，$\theta>90°$时称为不润湿；$\theta<90°$时称为润湿。当 θ 小到等于零，或不存在接触角时，液体在固体表面上铺展。例如：水滴在干净的玻璃板上的接触角小于 90°，而水滴在石蜡板上的接触角大于 90°。若将干净的玻璃板放入水中，取出时将看到玻璃表面全沾了水，面石蜡上却不沾水。所以称$\theta<90°$的固体为亲液固体，而称$\theta>90°$的固体为憎液固体。

3. 接触角的测定及其影响因素

测定接触角的方法可分为三大类，即角度测量法、长度测量法和重量测量法。

(1) 角度测量法：又可分为观察测量法、斜板法和光反射法。

①观察测量法：此法就是观察液滴或气泡外形，如图 1-22 所

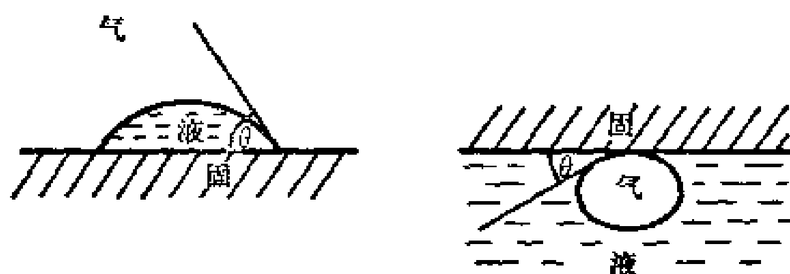


图 1-22　摄影或放大后作切线测量接触角

示。可以通过将影像放大或用低倍显微镜观察，也可以进行摄影。然后作切线，并测量其角度。这个方法比较简便，缺点是切线不容易做得准确。

②斜板法：如图 1-23(*a*)、(*b*)、(*c*)所示。当固体板插入液体时，在三相交界处总是有保持一定角度的接触角。但是只有当固体板面与液面所夹的角度和接触角相等时，液面才会一直平伸到三相交界处，如图(*b*)的情况。这时液面没有出现弯曲不平。如果夹角与接触角不相等，就会出现弯曲的液面，如图(*a*)、(*c*)的情况。

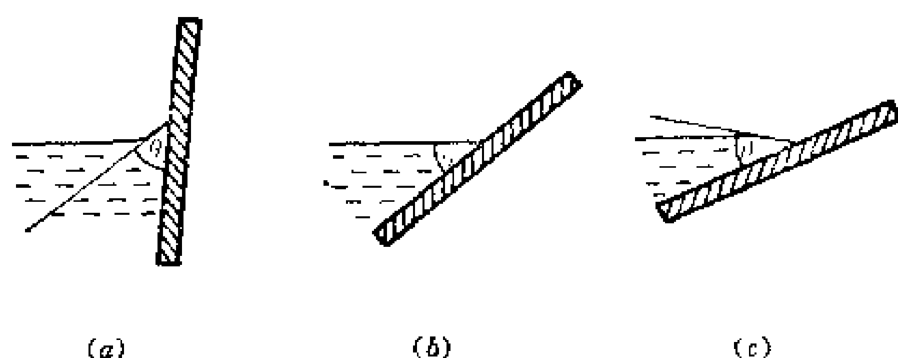


图 1-23　斜板法测定接触角示意图

这种方法的优点就是没有必要作切线，但液体的用量比较大。

③光反射法：如图 1-24 所示。用强的细缝光源，照射在三相交界处，并转动其入射方向，当反射光刚好沿着固体表面进行时，观察者可见到反射光。因此可以根据入射光与反射光的交角 2ϕ 计算接触角

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \phi \tag{1-53}$$

本方法只适用测定 $\theta < 90°$ 的情况。

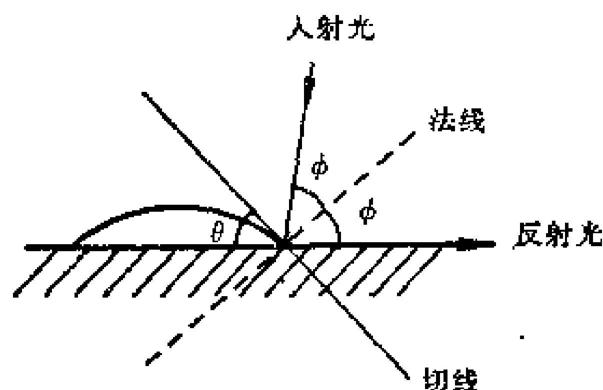


图 1-24　光反射法示意图

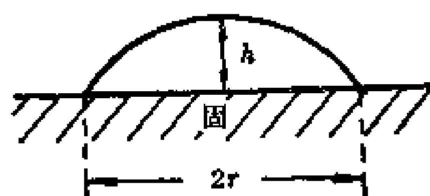


图 1-25　长度测量法示意图

(2) 长度测量法

① 在准备好的水平固体表面上滴放一个小液滴，如图 1-25 所示。用读数显微镜测量液滴的高度 h 与底宽 $2r$，当液滴很小时，可以忽略重力作用。若设液滴表面是球的一部分，则可以根据下

列公式计算接触角[注1]。

$$\sin\theta = 2hr/(h^2+r^2) \tag{1-54}$$

或

$$\tan\frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \tag{1-55}$$

② 当再向固体表面上的液滴增加液体时，液滴的高度随之增加；直到继续添加液体后，液滴的高度不再增加，而只增加液滴的直径，如图 1-26。这时液滴的最大高度 h_m 与接触角有如下关系[注2]。

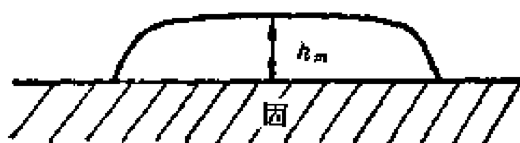
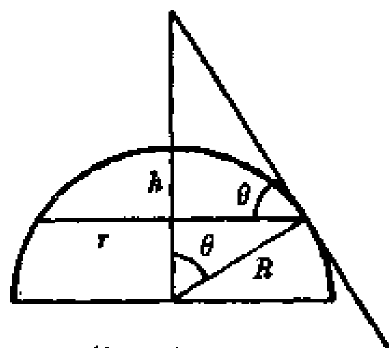


图 1-26

$$\cos\theta = 1 - \frac{\rho g h_m^2}{2\sigma_{气-液}} \tag{1-56}$$

式中符号与前面相同，但需注意，本方法只适用于液滴半径比其高度大很多的情况。

［注1］ 设 R 为液滴球半径，因为 $R^2 = r^2 + (R-h)^2$，所以 $R = \frac{(r^2+h^2)}{2h}$，而 $\sin\theta = \frac{r}{R}$，因此 $\sin\theta = 2hr/(r^2+h^2)$。



注 图

［注2］ 参看图 1-26，当液体体积 V 一定时，假设将液滴的底半径扩大 dr，则液滴的高度减少了 dh。因此经过这样变化过程，体系到达平衡，能量的变化为零。即：$2\pi rSdr - \rho gVdh/2 = 0$，$S$ 为铺展系数，而液滴的体积为 $V = \pi r^2 h$。设液滴底半径 r 比高度 h 大得多，所以 $2\pi rhdr + \pi r^2 dh = 0$，因此 $2\pi rdr = -\frac{\pi r^2}{h}dh = -\frac{V}{h^2}dh$。代入上式，整理得：$-S = \frac{1}{2}\rho gh^2$，即：$\sigma_{气-液}(1-\cos\theta) = \frac{1}{2}\rho gh^2$。所以，用本方法测定体系的铺展系数也很方便。

③将一片表面光滑均匀的固体薄片垂直插入液体中，液体会沿着固体表面上升，如图 1-27 所示。液体升高的高度 h 与接触角的关系式为[注]

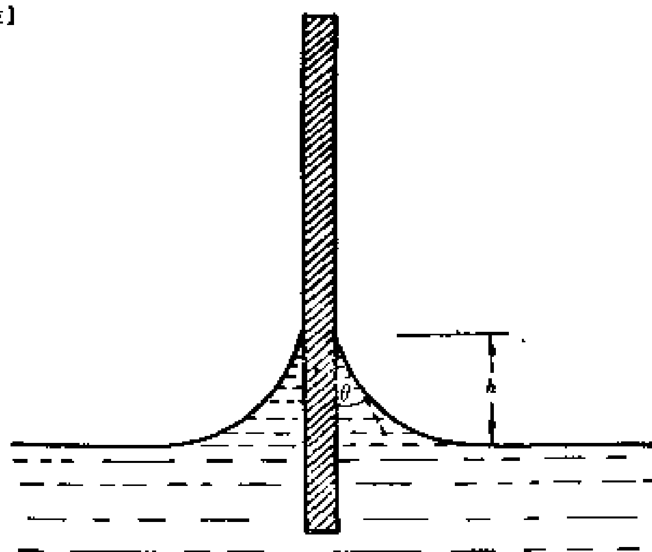


图 1-27

$$\sin\theta = 1 - \rho g h^2 / 2\sigma_{气-液} \tag{1-57}$$

各有关符号与式(1-56)相同，本方法虽然理论上要求片状固体的片宽度无限长，但实际上只要求有 2 厘米就够了。

（3）重量测量法

这个方法与表面张力测定方法中的"挂片法"一样，将被测固体做成挂片，插入待测液中。由于接触角不等于零，所以要用式(1-42 b)求 θ，而表面张力可用别的方法测定。

[注]参看图 1-27。根据式(1-26)，可以知道，与片平行的方向的 R_2 为无穷大，即 $\frac{P}{x(1+P^2)^{1/2}} = \frac{1}{R_2} = 0$ 时，可以得下列关系式

$$\frac{\Delta\rho g h}{\sigma} = P\frac{dP}{dy} \Big\backslash (1+P^2)^{3/2}$$

因为 $P = \frac{dy}{dx} = \cot\theta$，将其代入上式并积分得

$$\frac{\Delta\rho g}{2\sigma}\int_0^h 2y\,dy = \int_{90°}^{\theta} \frac{\cot\theta\, d\cot\theta}{(1+\cot^2\theta)^{3/2}} = \int_{90°}^{\theta} -\cos\theta\, d\theta$$

整理后得
$$\frac{\Delta\rho g h^2}{2\sigma} = 1 - \sin\theta$$

测定接触角方法很多，但可靠的却很少，这主要是因为很难得到完全干净的表面，以及有滞后现象。所谓滞后现象就是在上述任一方法测定接触角时，在固-液界面扩展后测量与在固-液界面缩小后测量，两者之差值称为接触角的滞后。前者所测的接触角称为前进角 θ_A，后者称为后退角 θ_R。有时两者相差极大，例如水在一些矿石上的前进角比后退角大 50°，而水银在钢上的接触角滞后达 150° 之多。产生滞后的主要原因是表面污染、表面粗糙或多相性。所以在测定接触角时，既要防止不应有的污染，又要模拟实际体系的表面真实性，否则都不可能得到正确的结果。在实际应用中，常采用前进角 θ_A 的数据，如表 1-4。表中同时列出一些接触角的温度系数。一般接触角的温度系数很小，所以测定接触角时，即使温度变化几度影响仍不大。

表 1-4　前进接触角 θ_A

液　体	固　　体	θ_A(度)	液　体	固　体	θ_A(度)	$\frac{d\theta}{dT}$(度·K^{-1})
汞	玻　璃	128～148	CS_2	冰(－10°C	35	0.35
汞	聚四氟乙烯	150	水	聚丙烯	108	－0.02
苯	石　蜡	0	水	聚乙烯	103	－0.01
苯	聚四氟乙烯	46	苯	石　墨	60	
水	石　墨	86	水	炭	40	
水	铂	40	水	滑　石	88	
水	人的皮肤	78	水	石　蜡	110	

§1-6　表面热力学

1.　Gibbs 表面热力学

由两种不完全互溶的流体所组成的体系，在到达平衡时，体系内含有 α、β 两个体相和一个 σ 界面层。该界面层实际上是从一个体相过渡到另一个体相的区间，所以有一定厚度，它不只有一两个分子的厚度。在 α、β 两个体相内它们各自的性质都是均匀的，而

界面层内沿着垂直于界面的方向，它的组成和性质都是不均匀的。既不同于 α 相，也不同于 β 相，这一过渡层，称为表面相。

为了简便，将这界面层当作是平面的，而且在两个体相之间，选择两个平面 AA' 及 BB'，设自 AA' 平面到 BB' 平面间的 σ 界面层的组成和性质，都是随着垂直于界面的方向而改变着。如图 1-28 所示。

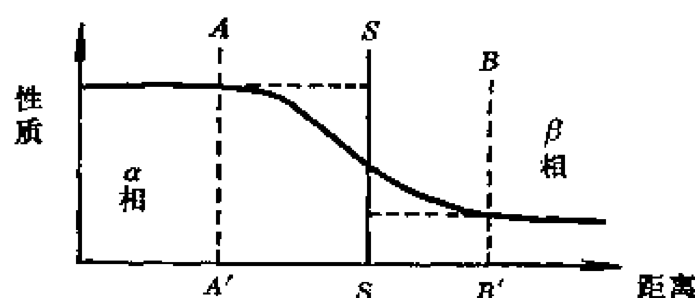


图 1-28　表面层示意图

最早 Gibbs 认为：α、β 两个体相间是一个无厚度的几何分界面，即图 1-28 中的 SS 平面。根据外延量的性质，体系的内能、热函、功函、自由能、熵、摩尔数等，是由两个体相和表面相三个相应物理量的总和。若用 α、β、σ 作为上标，分别表明 α、β 两个体相和 σ 表面相的相应物理量，那么

内能：　$U=U^{\alpha}+U^{\beta}+U^{\sigma}$　(1-58a)

热函：　$H=H^{\alpha}+H^{\beta}+H^{\sigma}$　(1-58b)

功函：　$F=F^{\alpha}+F^{\beta}+F^{\sigma}$　(1-58c)

自由能：　$G=G^{\alpha}+G^{\beta}+G^{\sigma}$　(1-58d)

熵：　$S=S^{\alpha}+S^{\beta}+S^{\sigma}$　(1-58e)

摩尔数：　$n=n^{\alpha}+n^{\beta}+n^{\sigma}$　(1-58f)

根据 Gibbs 规定，$V^{\sigma}=0$，因此，体系的体积 V 只由两个体相组成，即体积为

$$V=V^{\alpha}+V^{\beta} \tag{1-58g}$$

虽然假设表面相没有体积，但是仍假设有：U^σ、G^σ、S^σ、n^σ 等物理量，它们具有"过剩量"的意义。因此根据热力学基本公式：(1-4a)、(1-4b)、(1-4c)、(1-4d)，体系的 U、H、F、G 的增量分别为

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma$$

$$= TdS^\alpha - pdV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha + TdS^\beta - pdV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta$$

$$+ TdS^\sigma + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \qquad (1\text{-}59a)$$

$$dH = dH^\alpha + dH^\beta + dH^\sigma$$

$$= TdS^\alpha + V^\alpha dp + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha + TdS^\beta + V^\beta dp + \sum_i \mu_i dn_i^\beta$$

$$+ TdS^\sigma + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \qquad (1\text{-}59b)$$

$$dF = dF^\alpha + dF^\beta + dF^\sigma$$

$$= -S^\alpha dT - pdV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha - S^\beta dT - pdV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta$$

$$-S^\sigma dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \qquad (1\text{-}59c)$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\sigma$$

$$= -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha - S^\beta dT + V^\beta dp$$

$$+ \sum_i \mu_i dn_i^\beta - S^\sigma dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \qquad (1\text{-}59d)$$

式中，A 为几何分界面的面积。

平衡时，体系各相间达到热平衡、机械平衡和化学平衡，所以各相的温度、压力、化学势均相等。因此，体系的内函性质物理量不必标明相的符号。显然，式(1-59)的各式表明了在表面相中有下列关系式

$$dU^{\sigma}=TdS^{\sigma}+\sigma dA+\sum_{i}\mu_{i}dn_{i}^{\sigma} \tag{1-60a}$$

$$dH^{\sigma}=TdS^{\sigma}+\sigma dA+\sum_{i}\mu_{i}dn_{i}^{\sigma} \tag{1-60b}$$

$$dF^{\sigma}=-S^{\sigma}dT+\sigma dA+\sum_{i}\mu_{i}dn_{i}^{\sigma} \tag{1-60c}$$

$$dG^{\sigma}=-S^{\sigma}dT+\sigma dA+\sum_{i}\mu_{i}dn_{i}^{\sigma} \tag{1-60d}$$

根据 Gibbs 的规定 $V^{\sigma}=0$, 从以上各式可导致如下结果

$$dU^{\sigma}=dH^{\sigma} \tag{1-61a}$$

$$dF^{\sigma}=dG^{\sigma} \tag{1-61b}$$

因此，在恒温恒压和恒组成的条件下，将式(1-60)的各式积分，就可以得到

$$U^{\sigma}=H^{\sigma}=TS^{\sigma}+\sigma A+\sum_{i}\mu_{i}n_{i}^{\sigma} \tag{1-62a}$$

$$F^{\sigma}=G^{\sigma}=\sigma A+\sum_{i}\mu_{i}n_{i}^{\sigma} \tag{1-62b}$$

将式(1-62*a*)微分后并与 (1-60*a*)式比较，就可以得到表面相的 Gibbs-Duhem 公式

$$S^{\sigma}dT+Ad\sigma+\sum_{i}n_{i}^{\sigma}d\mu_{i}=0 \tag{1-63}$$

用 A 除式(1-63), 得

$$d\sigma=-\underline{S}^{\sigma}dT-\sum_{i}\Gamma_{i}d\mu_{i} \tag{1-64}$$

式中 $\underline{S}^{\sigma}=S^{\sigma}/A$, $\Gamma_{i}=n_{i}^{\sigma}/A$。它们是单位表面的“过剩量”。式(1-64)是一个重要的表面热力学公式，虽然这些无厚度的表面物理量比较抽象，但它们的热力学关系还是严格的。而且有它的实际应用价值，在研究溶液表面吸附中起着重要的作用。

2. 表面“过剩量”的定义

以表面浓度为例，介绍 Gibbs 表面“过剩量”的定义，如图 1-29(a)所示，它表示了表面层组分的浓度变化情况。

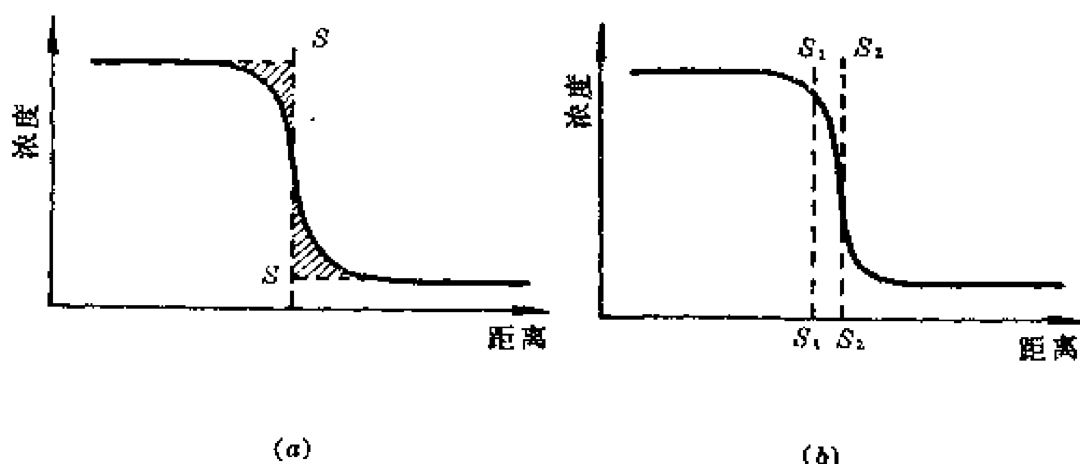


图 1-29　Gibbs 几何分界面的选定

设组分 i 在 α、β 体相中的浓度，分别为 c_i^α、c_i^β，两个体相若以 Gibbs 几何界面分割开，则体系中组分 i 的总摩尔数为 $c_i^\alpha V^\alpha+c_i^\beta V^\beta$。但是实际上表面相中组分 i 的浓度，与体相中的浓度不同，而且浓度是不均匀的，所以体系中组分 i 真实的总摩尔数 n_i 与 $c_i^\alpha V^\alpha+c_i^\beta V^\beta$ 不同，若它们的摩尔数之差以 n_i^σ 表示，则

$$n_i^\sigma=n_i-(c_i^\alpha V^\alpha+c_i^\beta V^\beta) \tag{1-65}$$

式中 n_i^σ 称为组分 i 的表面“过剩量”，单位面积上组分 i 的“过剩量”为 $\Gamma_i=n_i^\sigma/A$，也称为组分 i 的表面浓度。

显然，Gibbs 几何界面选在不同位置上，如图 1-29(b)中的 S_1 或 S_2 位置，表面“过剩量”和表面浓度，将具有不同值。这是因为几何界面位置不同，V^α、V^β 都改变了，$(c_i^\alpha V^\alpha+c_i^\beta V^\beta)$ 也随之而改变。为了解决这个问题，Gibbs 规定将几何界面选在如图 1-29(a)中的位置上，使两块斜影区的面积相等，这样可使组分 i 的表面“过剩量”(或称表面浓度)等于零。在溶液中，往往根据这一规定，将几何分界面选在溶剂的表面浓度为零的地方来相对地规定溶质

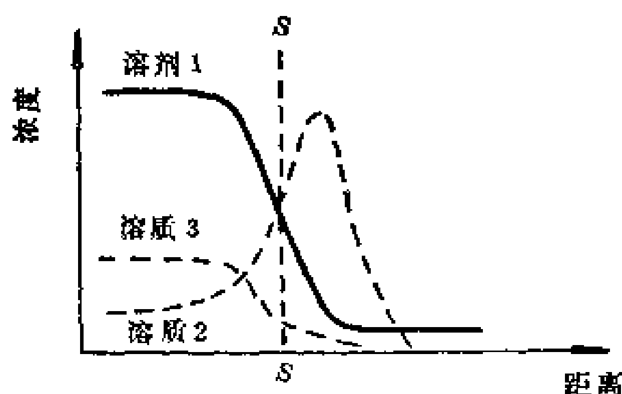


图 1-30　各组分浓度的分布

的浓度，如图 1-30 所示。图中的虚线 2，表示如表面活性剂这类物质的浓度变化，它们在溶液表面相的浓度，往往比在溶液里的浓度要大。虚线 3 表示如电解质这类溶质，它们在表面相中的浓度比在溶液中小。而以实线表示的 1 是像水这样的溶剂的浓度变化。按照 Gibbs 规定，将 SS 几何面选在如图中的位置上，使 $\Gamma_1=0$，因而 $\Gamma_{溶质2}>0$。反之，如果某一溶质在表面相中的浓度比在体相中的小。因而 $\Gamma_{溶质3}<0$，即该组分的表面"过剩量"或表面浓度将是负的。

3. Gibbs 吸附公式

为了方便，我们讨论常见的只有一种界面的双组分体系。在恒温时，根据式(1-64)可以得到

$$d\sigma=-\Gamma_1 d\mu_1-\Gamma_2 d\mu_2 \tag{1-66}$$

根据表面"过剩量"的定义，Γ_1 和 Γ_2 是与一个选定的 Gibbs 几何界面位置相关的，而原则上可以选择几何界面的位置使 $\Gamma_1=0$。通常选择溶剂为组分 1 。因此式(1-66)就变为

$$\Gamma_2^{(1)}=-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_2}\right)_T \tag{1-67}$$

式中 $\Gamma_2^{(1)}$ 表示相对于 $\Gamma_1=0$ 时，组分 2 的表面浓度，这意味着选定了 SS 几何界面，使溶剂的表面浓度在等于零的情况下，溶质的

相对表面浓度。又因

$$d\mu_2 = RT d\ln a_2 \tag{1-68}$$

式中 a_2 为组分 2 在溶液中的活度。将(1-68)式代入 (1-67) 式可以得到

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a_2}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a_2}\right)_T \tag{1-69a}$$

如果是理想溶液或溶液浓度很稀时，就可以用浓度代替活度，那么上式可以写成

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_T \tag{1-69b}$$

从式(1-69b)可以知道，如果$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_T$是负的，则 $\Gamma_2^{(1)}$就是正的，如图 1-31(*a*)是 25°C 时乙醇水溶液的表面张力与浓度的关系曲线，它们的表面张力随着溶液的浓度增加而降低，表明了乙醇在水溶液表面上的浓度比在溶液中大。这就是乙醇在水溶液表面上产生吸附的现象。如果$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_T$是正的，则 $\Gamma_2^{(1)}$ 就是负的，如图 1-31(*b*)是 20°C 时氯化钠水溶液的表面张力随着浓度增加而升高的关

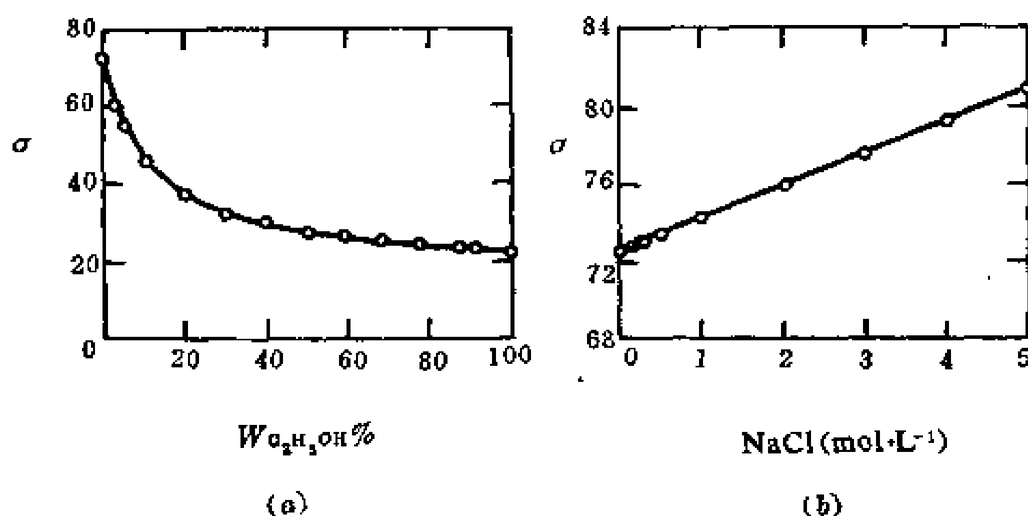


图 1-31 溶液的表面张力与浓度的关系

系曲线。这种情况正好与(a)相反，氯化钠在溶液表面相中的浓度比在溶液中反而小，称为负吸附。

表面过剩量的概念，还可以通过图解加以明确。如图 1-32 所示。在 SS 几何界面两边画实线斜影区的面积相等，表明水的表面“过剩量”等于零。即 $n^{\sigma}_{水}=0$，$\Gamma_{水}=0$。而画虚线的斜影区两边不相等，它们的差值表示相对水的表面“过剩量”为零时，溶质的表面“过剩量”。也就是在单位表面上，令 $\Gamma_{水}=0$ 的基础上相对的溶质的表面浓度为 $\Gamma^{(水)}_{溶质}$。这就是通常将 Gibbs 吸附公式从式(1-66)变成式(1-67)或式(1-69)的规定根据，以及用于溶液表面吸附中计算溶质的表面浓度的 Gibbs 规定。

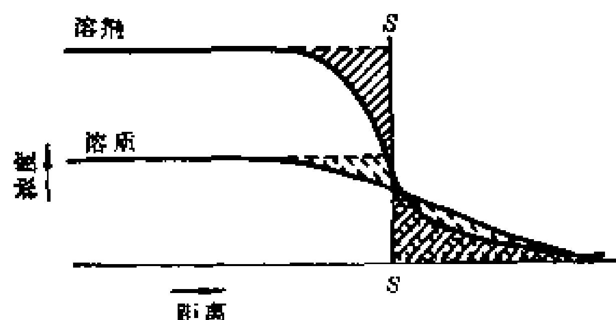


图 1-32　表面“过剩量”的示意图

从上面对 Gibbs 规定的分析可以知道，SS 几何界面的选定是抽象的。但只要通过式(1-66)规定 $\Gamma_1=0$，因而给定了另一组分的相对表面浓度 $\Gamma^{(1)}_2$ 的定义，其含意就比较具体了。

在早期有很长时间，我们只能通过测定$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T$，运用式(1-69$b$)间接计算 $\Gamma^{(1)}_2$，而没有直接测定 $\Gamma^{(1)}_2$ 的方法。虽然得到了许多有意义的结果，但不能说式(1-69)得到实验证实。直到三十年代 McBain 等用刮皮法，五十年代 Sally 等用示踪原子法，才证明了实验测定的 $\Gamma^{(1)}_2$ 值和用式(1-69)间接计算的结果相符。

4. Guggenheim 的表面热力学处理

Guggenheim 考虑到 Gibbs 规定的无厚度的几何面，所带来

的表面“过剩量”的概念很抽象，针对这一点，他提出了表面相具有一定厚度的概念来处理各种表面物理量。他认为表面相虽然很薄，但总有一定厚度。设其厚度为τ，则表面相具有的体积为$V_\sigma = A\cdot\tau$。这就是如图1-28中的AA'平面与BB'平面之间的表面层。在这种情况下，U_σ、H_σ、F_σ、G_σ、S_σ、n_σ等表面热力学函数，与通常的热力学函数一样，不是几何界面上的“过剩量”，同样地，整个体系的各种外延性质的物理量，是α、β两个体相和一个σ表面相的相应的物理量的总和。形式上和式(1-58)一样，只是表面相的上标改为下标，以示区别。

$$U = U^\alpha + U^\beta + U_\sigma \tag{1-70a}$$

$$H = H^\alpha + H^\beta + H_\sigma \tag{1-70b}$$

$$F = F^\alpha + F^\beta + F_\sigma \tag{1-70c}$$

$$G = G^\alpha + G^\beta + G_\sigma \tag{1-70d}$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S_\sigma \tag{1-70e}$$

$$n = n^\alpha + n^\beta + n_\sigma \tag{1-70f}$$

但是，式(1-58g)即改为

$$V = V^\alpha + V^\beta + V_\sigma \tag{1-70g}$$

因此，在表面相中，可逆过程的四个基本热力学关系式为

$$dU_\sigma = TdS_\sigma - pdV_\sigma + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA \tag{1-71a}$$

$$dH_\sigma = TdS_\sigma + V_\sigma dp + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA \tag{1-71b}$$

$$dF_\sigma = -S_\sigma dT - pdV_\sigma + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA \tag{1-71c}$$

$$dG_\sigma = -S_\sigma dT + V_\sigma dp + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA \tag{1-71d}$$

在体系内函性质的物理量不变的情况下，上面各式积分后，可以得到

$$H_\sigma = U_\sigma + pV_\sigma = TS_\sigma + \sigma A + \sum_i \mu_i n_{i\sigma} \tag{1-72a}$$

$$G_\sigma = F_\sigma + pV_\sigma = \sigma A + \sum_i \mu_i n_{i\sigma} \tag{1-72b}$$

用推导式(1-63)同样的方法,可求得表面相的 Gibbs-Duhem 公式

$$S_\sigma dT - V_\sigma dp + A d\sigma + \sum_i n_{i\sigma} d\mu_i = 0 \tag{1-73}$$

上式除以表面积 A, 可得

$$d\sigma = -\underline{S}_\sigma dT + \tau dp - \sum_i \Gamma_{i\sigma} \cdot d\mu_i \tag{1-74}$$

式中 $\tau = V_\sigma / A$ 是表面相厚度, $\underline{S}_\sigma = S_\sigma / A$ 和 $\Gamma_{i\sigma} = n_{i\sigma}/A$ 分别是具有一定厚度表面相中, 单位面积的熵和组分 i 的摩尔数。因为表面相有一定厚度,所以 $\Gamma_{i\sigma}$ 不可能有负值。

在 T、p 不变时, 对于二组分溶液, 上式变成与式(1-66)相似的公式,应用 $x_1^\alpha d\mu_1 + x_2^\alpha d\mu_2 = 0$, 代入式(1-74)可以得到

$$-d\sigma = \left(\Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}\right)d\mu_2 \tag{1-75}$$

式中 x_1^α、x_2^α 分别表示溶液中组分 1、2 的摩尔分数。将式(1-75)与式(1-67)比较, 可得

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha} \tag{1-76}$$

式(1-76)说明式(1-75)右边括弧内的数量, 就是相对于组分 1 的组分 2 在表面相的吸附量。而且可以证明$\left(\Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}\right)$ 与 AA'、BB' 平面位置无关。式(1-76)还说明了 Gibbs 规定的 $\Gamma_2^{(1)}$ 的物理意义, 所以通常仍可用 Gibbs 吸附公式来说明问题。

第二章　固体表面的吸附

当气相或液相中的分子(或原子、离子)碰撞在固体表面时，由于它们之间的相互作用，使一些分子(或原子、离子)停留在固体表面上；造成这些分子(或原子、离子)在固体表面上的浓度比在气相或液相中的浓度大，这种现象称为吸附。通常称固体为吸附剂，被吸附的物质为吸附质。固体的比表面越大，吸附现象就越显著。

在生产上应用固体吸附已有悠久历史。我国劳动人民很早就知道新烧好的木炭有吸湿、除臭的性能。在制糖工业中，用活性炭处理糖液，吸附糖液中的杂质，从而得到洁白的糖结晶。

随着生产力的发展，吸附作用也得到更加广泛的应用。在工业生产过程中，可以利用吸附作用对某些混合物进行分离、提纯、回收、纯化等。例如，在多晶硅生产中，可以用4A、5A分子筛和活性炭等提纯硅烷。可以用活性炭从天然气中回收汽油成分、还可以利用硅胶除去天然气或石油废气中的水蒸气等。

在催化领域中，关于吸附作用的研究和应用，更具有特殊重要的意义。在化学工业中，有80%以上的反应是属于多相催化反应。在这些反应过程中，固体表面的吸附，往往起着决定性的作用，它直接关系到提高生产效率和产品质量。例如：在合成氨过程中，氮在铁催化剂上的吸附，就是合成反应的控制关键。其他如催化裂化、催化重整、催化加氢、脱氢、水煤气的变换以及接触法制造硫酸等等，都是多相催化反应，因而都与吸附作用分不开的。所以如何从吸附的研究中，探索和解决催化机理问题是具有一定理论和实践意义的研究课题。本章将着重讨论固体对气体的吸附理论和固体在溶液中吸附的基本规律，对如何选择和应用吸附剂有一

定指导作用。此外，还介绍有关吸附量的测定方法，并由吸附等温线计算固体的比表面和孔径分布，以提供吸附剂的有关表面性质的信息。

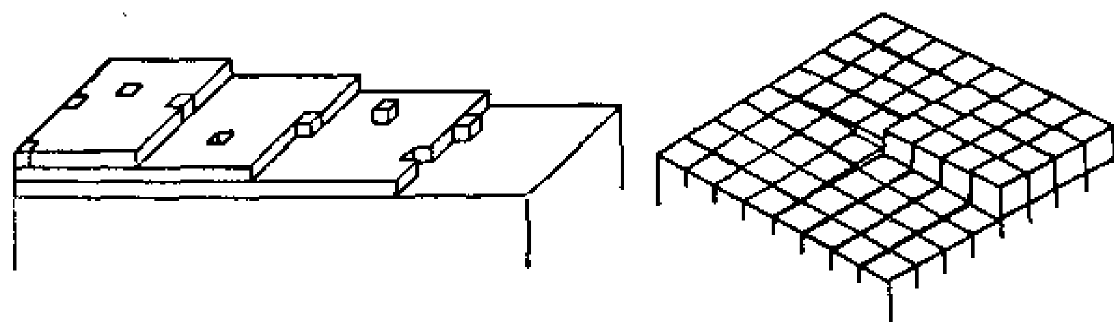
§2-1 固体表面

固体表面与液体表面一样，表面上的原子或分子所受的力，也是不对称的。所以固体表面同样具有表面能，它的性质只是在程度上和表现方式上与液体有所不同而已。

液体与固体的一个重要不同点是液体的分子易于移动，而固体的分子或原子则几乎是不会移动的，因而表现出以下两个特点。

(1) 固体表面不像液体那样易于缩小和变形。所以准确测定液体的表面能是可能的，而测定固体的表面能，至今仍无可靠的方法。当然，固体表面上的分子或原子不能移动的现象并不是绝对的。在高压下几乎所有金属表面上的原子都会流动。在接近熔点的金属晶体上，尖锐的棱、角会变得钝些，有时还有熔结现象。甚至两种相互接触的金属，可以相互扩散到内部等等。只不过这种现象需要相当长的时间才能观察到。

(2) 固体表面是不均匀的。固体表面通常不是理想的晶面，而是有台阶、裂隙、沟槽、位错和熔结等，很不平坦的粗糙表面。如图 2-1(*a*)、(*b*)所示，这是与固体表面形成的"历史"有关。例如同



(*a*) 表面形态的各种类型：断层、台阶、附晶等　　(*b*) 螺旋位错

图 2-1　固体表面的各种形态示意图

样是硅胶，而且都是由硅酸溶胶形成凝胶后，经老化、干燥、制得的多孔性固体硅胶。但是由于制备条件不同，可以得到毛细孔径不同的硅胶，以致比表面相差好几百平方米。又如有的固体粉末，是由沉淀法得到的，往往由许多微晶聚集成的，但由于沉淀条件不同，粒子的大小和形状就会是各种各样的。例如：从尿素溶液中结晶出来的 NaCl 晶体是正八面体，而不是立方体。

固体材料的表面性质，不仅随固体组成，也随着表面状态的不同而异。例如多数活性炭具有氧化的表面，因而倾向于吸附极性吸附质。如果在高温下进行处理，可以使活性炭表面部分石墨化为非极性表面，因而倾向于吸附非极性的吸附质。又如合成氨的铁催化剂，由于加入少量助催剂，就会引起表面结构和性质的显著变化。如加入 1% Al_2O_3，就会使该催化剂的比表面约增加十几倍。这是由于 Al_2O_3 起了隔离 α-铁微晶的作用，这样不但增大了比表面，而且阻碍了 α-铁微晶的生长，使催化剂的"寿命"从不加 Al_2O_3 的几小时，延长达数年之久，所以通常认为 Al_2O_3 是结构型助催剂。若加入 1% K_2O，就会显著地提高催化剂的活性，从实验的结果说明，K_2O 大部分是布集在催化剂表面。通常认为 K_2O 是电子型助催剂。

目前通过吸附实验的测定（化学吸附和物理吸附），可以直接或间接了解固体表面的性质和孔径结构。而七十年代发展起来的红外光谱、核磁共振、衍射等各种新方法，可以研究洁净表面和表面吸附层的微观结构。

§ 2-2 固体对气体的吸附作用

1. 吸附现象的本质

固体表面上的原子与固体内部的原子所处的环境不同。处在固体内部的原子，其周围原子对它的作用力是对称的，一般是饱和

的。但是处在固体表面上的原子，周围原子对它的作用力是不对称的，所受的力是不饱和的，因而有剩余力场。当气体分子碰撞固体表面时，受到这力场的作用，有的气体分子停留在固体表面上，使气体分子在固体表面上的密度增加，相应地它在气相中却减少了，这种现象称为气体在固体表面的吸附。

当固体与气体相接触时，固体对气体的吸附、溶解和化学反应，都会引起气体分子的减少。因此不能单凭气体量的减少而断定发生了吸附作用。必须根据这三个作用过程的不同规律来判别。实验表明：在一定温度下，固体对气体的溶解、化学反应或吸附的量V与气体压力p的典型关系，如图 2-2(a)、(b)、(c)的 p-V 等温线所示。图(c)曲线表示气体被固体吸附时的吸附等温线。例如硅胶吸水，在压力很低时，吸附量与压力呈直线关系，当压力稍大时就拐弯了。图(a)曲线表示气体溶解的量V_s与压力成正比。例如氢气溶解在金属钯中，这种过程又称为吸收，如CO_2溶解在水中一样，所吸收的气体量与压力的关系遵循 Henry 定律。被吸收的气体在固相中的分布是均匀的。而吸附时，被吸附的气体只停留在固体表面；有时吸附和吸收作用会同时发生，常用“吸着”二字

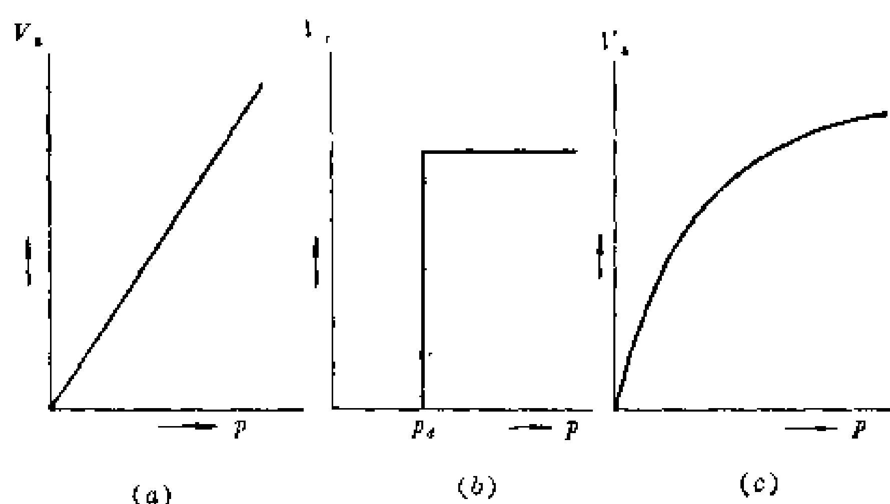
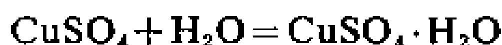


图 2-2　溶解、化学反应和吸附的 p-V 曲线

总称之。图(b)的曲线表示气体与固体发生了化学反应，例如 $CuSO_4$ 与 H_2O(气)的作用



$$CuSO_4+H_2O=CuSO_4\cdot H_2O$$

当压力 p 小于固体的分解压 p_d 时，没有气体参加反应，气体反应量 $V_r=0$。当压力到达 p_d 时，水蒸气开始参加反应，并且压力保持不变，随着压力进一步增加，而 V_r 仍保持不变。

固体对气体的吸附按其作用力的性质不同，可分为两大类。一类是物理吸附，就是吸附剂与吸附质之间的作用力是范德华引力。另一类是化学吸附，就是吸附剂与吸附质的原子间形成化学吸附键。因而这两类吸附的性质和规律各不相同，现列表 2-1 作比较。

表 2-1 物理吸附与化学吸附的区别

吸附类别	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小，与液化热相似	较大，与反应热相似
选择性	无选择性	有选择性
吸附分子层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附速度	较快，不需要活化能，不受温度影响	较慢，需要活化能，随温度升高速度加快
吸附稳定性	会发生表面位移、易解吸	不位移、不易解吸

当然，这样的区分并不是绝对的。因为吸附质与吸附剂分子间的作用力大小的量的变化往往会引起质的飞跃。例如氧在钨表面上的吸附，有的是呈氧分子状态(物理吸附)，有的是呈氧原子状态(化学吸附)。所以在某些情况下，物理吸附和化学吸附可以同时发生。有时由于温度不同，还可以改变吸附力的性质。例如图 2-3 所示的氢在镍粉上的吸附等压线。图中曲线 1、2、3 分别表示氢的压力为 2.5, 20 和 60 cmHg 的等压线。它们的变化规律都一样。在低温时，吸附量随温度升高而急剧下降，经过一个最低点后又开

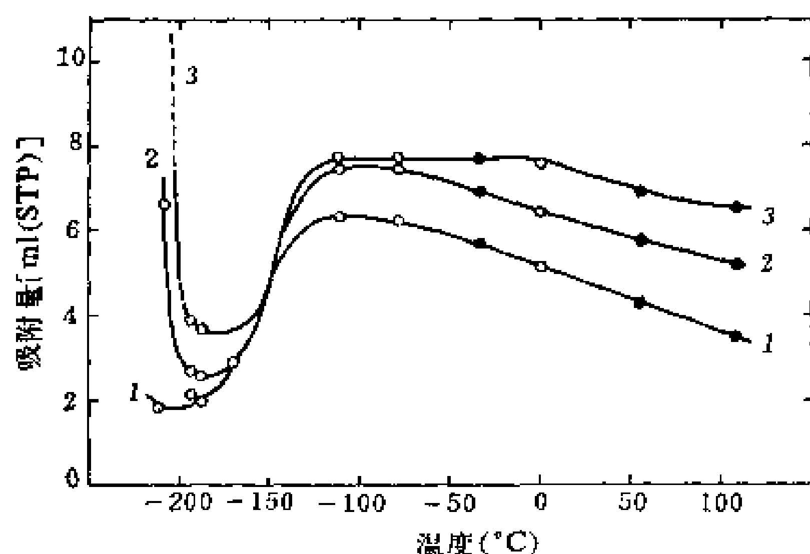


图 2-3 氢在镍上的吸附等压线

1—2.5cmHg; *2*—20cmHg; *3*—60cmHg

始上升，并出现一个最高点，最后，随温度增加又逐渐下降。这表明在低温时，氢主要是物理吸附，所以随温度增加，吸附量减少。当温度增加至曲线最低点后，这时可以使氢分子活化，开始产生化学吸附。当温度进一步升高，被活化的氢分子迅速增加，吸附量也将随之显著地增加；所以在曲线上升部分是物理吸附和化学吸附的混合，是假平衡。在曲线最高点时，表明化学吸附达到了吸附平衡。由于化学吸附是放热反应，所以随着温度的继续上升，平衡向着解吸方向移动、吸附量就逐渐下降。

通常吸附温度在吸附质的临界温度以下，藉范德华引力，在可以液化的条件下，都可能发生物理吸附。而化学吸附一定要在吸附质与吸附剂之间的作用力达到可以成吸附键的条件时才有可能发生。所以根据两类吸附作用力的本质的不同，对表 2-1 所列举的物理吸附和化学吸附的差异性，就能充分理解。例如：被物理吸附的吸附质，可以沿着固体表面位移；而化学吸附的吸附质，由于形成化学键，所以是定位的。测定发生吸附前后的吸收光谱的变

化表明，当发生物理吸附时，只能使被吸附分子的特征吸附峰带有某些位移，或强度上有所变化，但不产生新的特征谱带。而发生化学吸附时，往往在紫外、可见或红外光谱波段，出现新的特征吸收峰。

2. 吸附量的表示法

吸附量 a 通常是以每克吸附剂所吸附的吸附质(气体)，用标准状态(STP)下的毫升数表示；或是以每克吸附剂所吸附的吸附质的毫摩尔数表示，即

$$a=\frac{V_{(STP)}}{m}$$

或

$$a=\frac{n}{m} \tag{2-1}$$

式中 m 为吸附剂的克数，V、n 分别为吸附质在标准状态下的毫升数和毫摩尔数。a 的单位分别是 $ml\cdot g^{-1}$ 或 $mmol\cdot g^{-1}$。

当吸附达到平衡时，对于给定的一对吸附剂和吸附质，其吸附量与温度以及气体的压力有关。即 $a=f(T,p)$。因此根据不同的

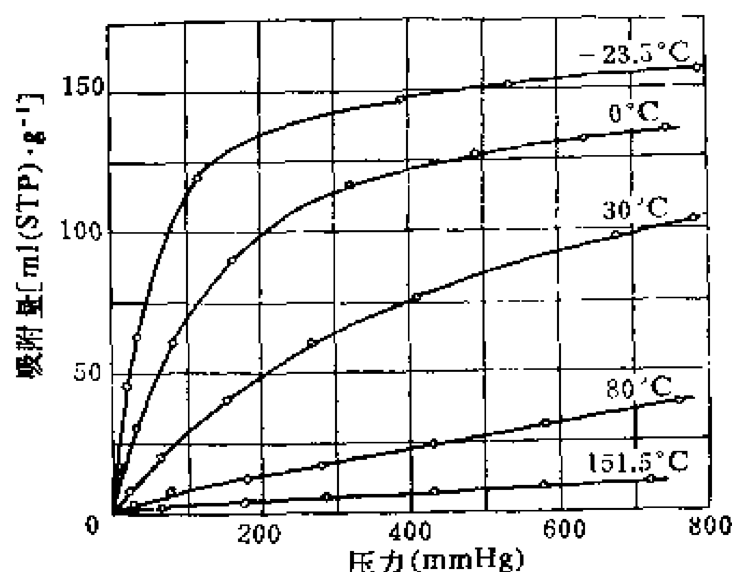


图 2-4 氨在炭上的吸附等温线

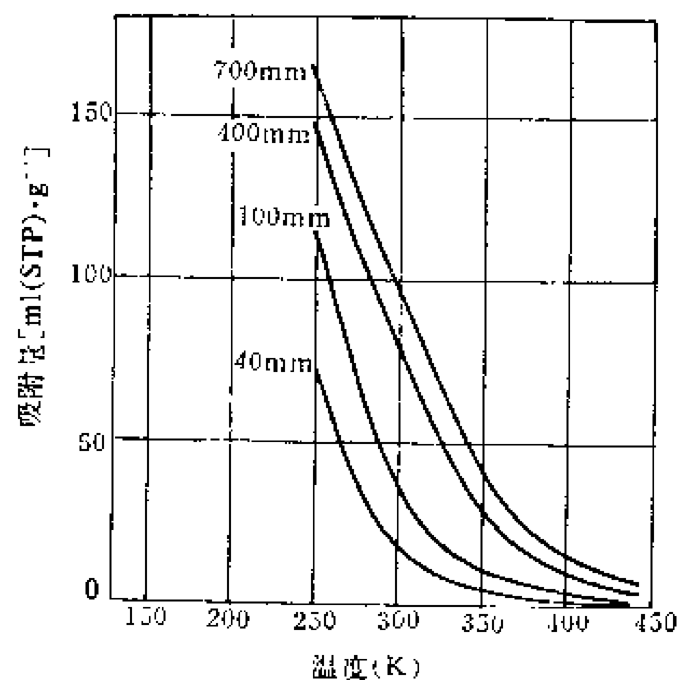


图 2-5　氨在炭上的吸附等压线

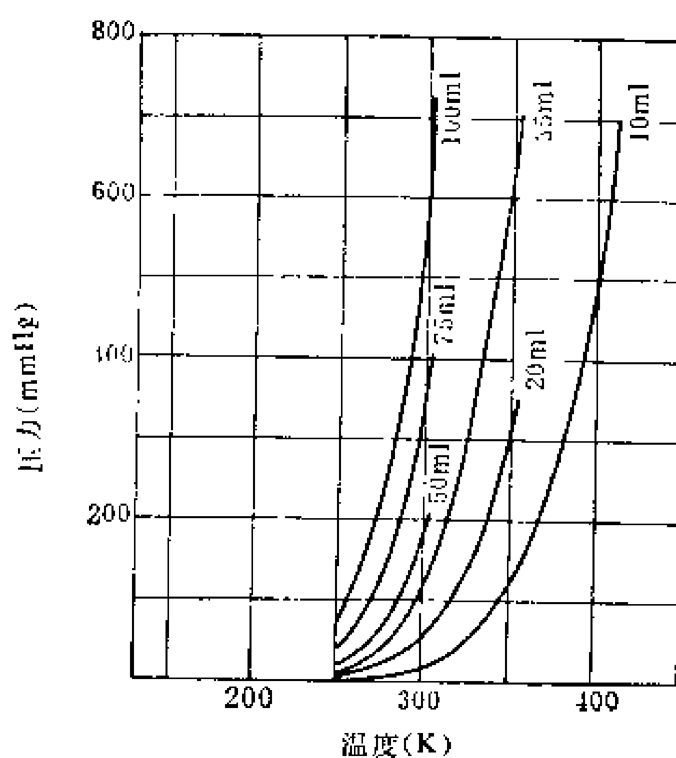


图 2-6　氨在炭上吸附等量线

目的，我们可以固定其中一个变量，测定其他两个变量之间的关系。例如温度不变，则 $a=f(p)$，称为吸附等温线。压力不变，则 $a=f(T)$，称为吸附等压线。吸附量不变，则 $p=f(T)$，称为吸附等量线。今以氨在炭上的吸附等温线、等压线和等量线为例，如图 2-4、图 2-5 和图 2-6 所示。其中任一种曲线都可以用来表示它们的吸附规律的一方面，一般最常用的是吸附等温线。这三种吸附曲线是相互关联的，由于 a、T 和 p 中只有两个是独立变量，所以可以从上述任意一组曲线作出另外两组吸附曲线。

3. 吸附量的测定

测定固体对气体吸附的吸附量的方法，有静态法和动态法。现分别简述如下。

(1) 静态法

将气体与吸附剂放在一起，达到平衡后，用适当方法测定其吸附量。静态法通常分为重量法和容量法两种。

①重量法：这个方法的装置简图如图 2-7 所示。吸附管的上部是挂着盛有吸附剂篮子的石英弹簧，通过外套的电热丝来控制吸附温度。管的下部是放着封在玻璃薄球内的液态吸附质，由恒温槽控制其温度。当吸附剂在真空下加热脱气完毕后，将吸附管在真空下密封，然后设法打破盛有吸附质的玻璃球，藉恒温槽的温度来控制吸附质的蒸气压。在一定的温度和蒸气压下，吸附达到平衡后，此纯吸附剂所增加的重量就是该状态下的吸附量。它可以通过石英弹簧的伸长度来衡量。然后逐渐增加吸附质的蒸气压，就可以测得其吸附等温线。

采用石英弹簧的优点是：(i)它与许多气体不作用，(ii)在一定范围内，石英弹簧的伸长度与重量成正比，(iii)弹性恢复好，不随温度和时间而变。目前，国外也有采用真空微量磁天平技术来直接测定吸附量。近年来，将重量法制成连续自动测定吸附等温线

装置，并配有电子计算机，可以计算比表面和孔径分布，已成定型商品。

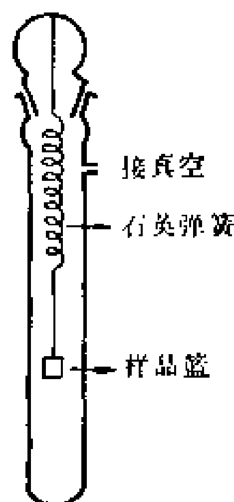


图 2-7 重量法的吸附装置简图

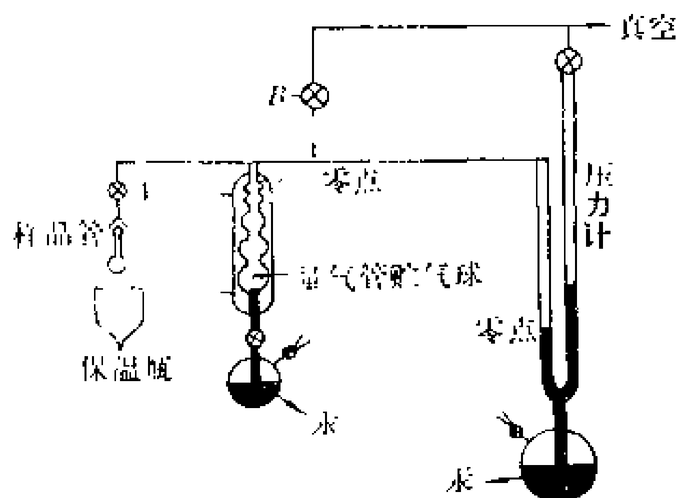


图 2-8 容量法的吸附装置简图

② 容量法[注] 图 2-8 是典型而基本的容量法装置简图，它主要由样品管、量气管和压力计等组成。吸附量是通过吸附前后系统的体积和压力的变化来计算。因此必须准确地测量系统各部分体积，而且在压力比较大时，计算吸附量还要对理想气体方程式加以校正。

必须注意，吸附剂表面的净化（或称脱气）是测准吸附量的先决条件。为了加快脱气速度，在不影响性能的温度下，将吸附剂加热并抽真空。静态法要求系统在 10^{-5} 托的条件下进行吸附量的测定。如果是研究固体表面的化学吸附，为了减少表面的"污染"，脱气后，要求系统的真空度达 10^{-10} 托。

量气管的五个球体积，在安装系统之前就已经准确地测量了。因此测准吸附系统的自由体积和死空间就成为测准吸附量的关键。

[注] 顾惕人，化学通报 1(1963)，8。比较简易的比表面测定装置见：科学仪器 2(1964)312。比表面小的容量法见：科学仪器 4(1966)41。

自由体积是指压力计参考零点以上，量气管刻度"0"以上和活塞A和B这四点之间毛细管内的体积。测定时引入一定量的氮气(或氦气)，进入该真空系统内，调节压力计内的汞面到参考零点，并记下压力差p，然后将量气管内各球依次充满，每充满一个球，就有一个压力差p。若量气管内未被汞充满的球体积为V_{TB}，自由体积为V_0，因为是恒温的，所以系统的压力p和体积之间关系为

$$pV = K \qquad (V = V_0 + V_{TB})$$

所以

$$pV_0 + pV_{TB} = K$$

将上式微分后得到

$$\frac{d(pV_{TB})}{dp} = -V_0$$

以pV_{TB}对p作图，得一直线，其斜率为$-V_0$，即可求得自由体积V_0。

死空间是指活塞A以下，包括样品内毛细孔中的体积，所以每测定一个样品，都要测定一次死空间。测定死空间时最好采用低温下不被吸附的气体，如氦、氮等气体。

测定死空间时，先将系统抽真空，并加热吸附剂使脱气。关闭活塞A后，将样品管全部浸入盛液氮的杜瓦瓶，通入一定量的氮气，测其压力，然后将气体体积换算成标准状态的体积V_T，打开活塞A，让氮气进入样品管，这时系统压力为p_1，从p_1和量气管的温度可以求得留在量气管和自由体积内气体在标准状态下的体积V_R，所以进入死空间的气体在标准状态下的体积V_A为

$$V_A = V_T - V_R$$

V_A随p_1而改变。设V_x为死空间的绝对体积，T_x为样品管所处的温度。因为$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$，则

$$\frac{V_A}{p_1}=\frac{V_x}{T_x}\frac{273}{760}=f_A$$

式中 f_A 是死空间的因子。测定吸附量时，在不同压力下，只要将压力值乘上 f_A，就可以求得死空间的标准状态的体积 V_A。

已知死空间和自由体积，就可以进行吸附量的测定。将死空间内气体抽走后，关上活塞 A，将样品管全部浸入液氮中，放入适量氮气，测定压力和液氮的温度。打开活塞 A，由于样品吸附氮气，压力将逐渐下降，待压力恒定后，记下此压力值和液氮温度。这样就完成了一个点的测量。通过吸附前后的压力差和温度，就可计算出在这一点的样品对氮气的吸附量。调节量气管中的汞面，使各个球逐个充满，每充满一个球就重复上述步骤，记下需要的数据，直到所有球全部为汞充满为止。就可以获得在各个压力下的样品对氮的吸附量。吸附量是用 $ml\cdot g^{-1}$（毫升·克$^{-1}$）表示，所有体积都应校正到标准状态。

（2）动态法

静态法是经典方法，所得到的数据具有较好的准确度和精密度。但是达到吸附平衡比较慢，仪器装置比较复杂，而且需要高真空系统。为了克服这些困难，可采用动态法来测定吸附量。

早期的动态法是常压流动法，是以有机溶剂为吸附质，将稳定流速的载气分为两路，一路通过液态吸附质，使载气被一定温度下的吸附质的蒸气所饱和。然后与另一路载气，按一定比例混合，并使之通过吸附剂，吸附量由称重测出。当达到恒重时即达到吸附平衡。改变两路载气的流速比例，就可以求得不同压力下的吸附量。这种测定方法，虽然不需要庞大的真空系统装置，使实验设备大大地简化了。但是工作量仍然相当大。

随着气相色谱技术的发展，人们用流动法系统装置配合色谱的检测技术，进行吸附量的测定，这是对动态法的重大发展。目前

有连续流动色谱法、双气路色谱法、迎头色谱法等。这里仅就连续流动色谱法的气路流程，作简要的介绍。

如图 2.9(a)所示，除 GO 线是脱附的管路外，其他部分就是流动法加上色谱检测系统组成。载气 H_2(或 He)及吸附质 N_2 经减压后通过 F燥管，由减压阀调节，进入混合器，混合气通过冷阱 F，流经热导池 J 的参考臂，再进入装有吸附剂的吸附管 A，吸附后的气体经混合器，进入热导池 J 的测量臂，最后流经流量计 N 放空。

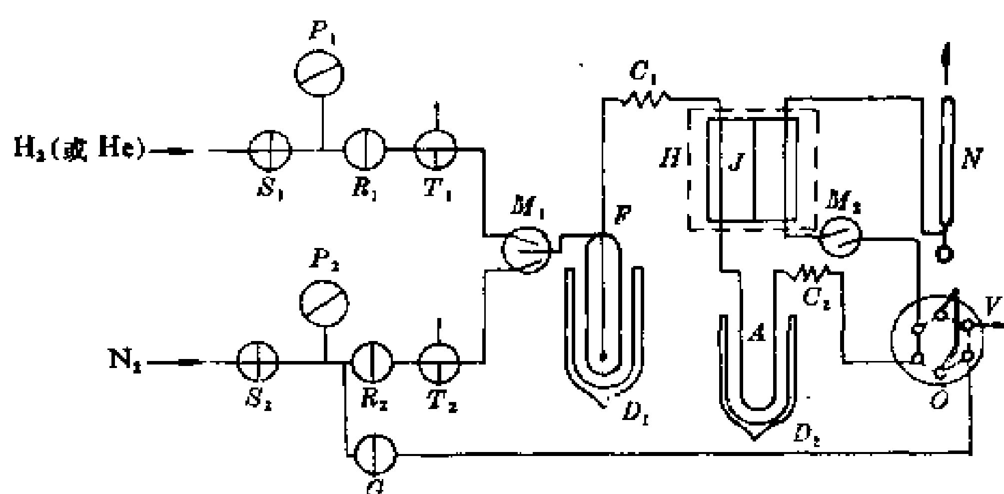


图 2-9 (a) 连续流动色谱法测定吸附量流程图

S_1、S_2—稳压阀	P_1, P_2—压力表	R_1, R_2—可调气阻
T_1, T_2—三通阀	M_1、M_2—混合器	F—冷阱
G—针形阀	H—保温套	O—校正用六通阀
C_1, C_2—螺旋管	J—热导池	N—皂膜流量计
A—吸附管	D_1, D_2—杜瓦瓶	V—已知体积的量管

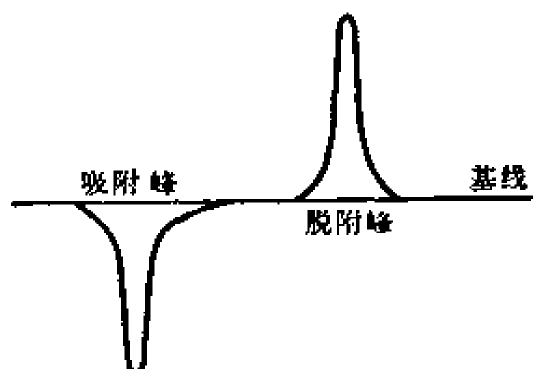


图 2-9 (b) 记录仪上氮的吸附、脱附峰

当吸附剂不吸附氮气时，热导池的测量臂与参考臂的成分相同，因而无讯号输出。如果混合气中有一部分氮被样品吸附，造成流经热导池测量臂的混合气中含氮量降低，因此热导池便有讯号输出，记录器上出现，如图2-9(b)上的吸附峰。待吸附平衡后流经热导池测量臂的混合气又恢复到原来成分，热导池又无讯号输出。此时若将杜瓦瓶 D_2 取下，样品管受热升温，被吸附的氮气脱附下来，由混合气带出流经热导池测量臂，此时热导池又有讯号输出，但与吸附时相反，见图 2-9(b)。记录仪上脱附峰与吸附峰相反。一般可以通过脱附峰的面积计算吸附量。控制载气和吸附质气体的流量，可以配成各种浓度的混合气，因而可以测定不同相对压力下的吸附量。

4. 吸附等温线的类型

由于吸附剂与吸附质之间作用力的不同，以及吸附剂表面状态的差异性，所以吸附等温线的形式是多种多样的。根据实验结果，吸附等温线可分为五种类型，如图 2-10 所示。图中 p_0 表示在吸附温度下，吸附质的饱和蒸气压。

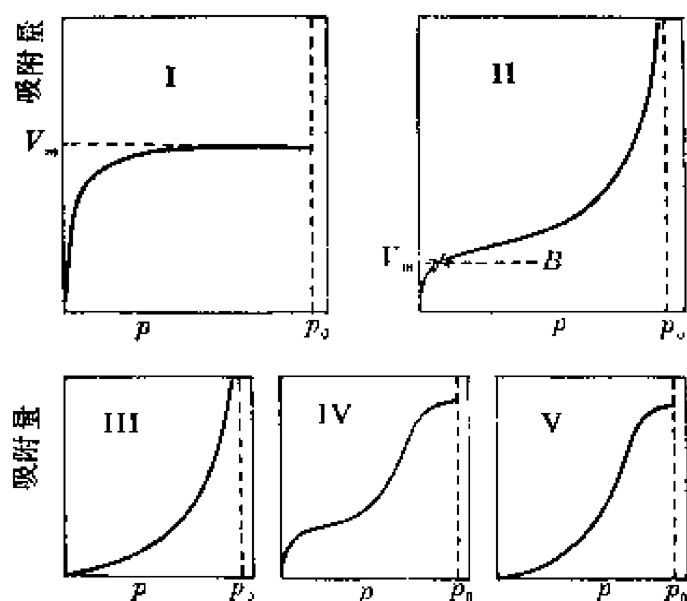


图 2-10 Brunauer 的五种类型吸附等温线

通常认为类型 I 是单分子层吸附。例如：常温下氨在炭上的吸附、氯乙烷在炭上的吸附等，都属于类型 I。化学吸附通常是单分子层吸附，一般在远低于 p_0 时，固体表面就吸满了单分子层，因此即使压力再增大，吸附量也不会再增加了，也就是吸附达饱和。

类型 II 称为 S 型吸附等温线，是常见的物理吸附等温线。这种类型的吸附，在低压时形成单分子层，但随着压力的增加，开始产生多分子层吸附。图中 B 点是低压下曲线的拐点，通常认为这时吸满单分子层，这就是用 B 点法计算比表面的依据。例如 $-195°C$ 下氮在铁催化剂上的吸附，$-78°C$ 下 CO_2 在硅胶上的吸附等，都属于这一类。

类型 III 的吸附等温线比较少见，从曲线可以看出，一开始就是多分子层吸附。例如低温下($-137.7 \sim -58.0°C$)，溴在硅胶上的吸附。最近还发现氮在冰上的吸附也属于这一类型。类型 II、III 的吸附等温线，当压力接近于 p_0 时，曲线趋于纵轴平行线的渐近线。这表明在固体粉末样品的颗粒间产生吸附质的凝聚，所以当压力接近 p_0 时，吸附层趋于无限厚。

类型 IV 表示在低压下形成单分子层，然后随着压力的增加，由于吸附剂的孔结构产生毛细凝聚；所以吸附量急剧增大，直到吸附剂的毛细孔装满吸附质，就不再增加吸附量，而达到吸附饱和。例如在常温下，苯在硅胶或氧化铁凝胶上的吸附，水或乙醇在硅胶上的吸附，都是先形成单分子层吸附，接着是毛细凝聚。

类型 V 表示在低压下就形成多分子层吸附，然后随着压力增加，开始出现毛细凝聚。它与类型 IV 一样，在较高压力下，吸附量趋一极限值。所以类型 IV 和 V 的吸附等温线，反映了多孔性吸附剂的孔结构。

根据上述分类，可以从吸附等温线的形状，大致了解吸附剂与吸附质之间的关系，以及吸附剂表面信息。

§ 2-3 吸附热

在给定的温度和压力下，吸附都是自动进行的，所以吸附过程的自由能变化小于零，即$\Delta G<0$。而且当气体分子被吸附在固体表面时，气体分子由原来在三维空间中运动，被限制在二维空间上运动，混乱度降低。因而过程的熵变也是小于零，即$\Delta S<0$。根据热力学的基本关系式$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，必然是$\Delta H<0$。这表示等温吸附过程是放热过程，实验结果也证实了绝大多数吸附过程都是放热的，与理论上的预期是一致的。但是，也发现有个别吸附过程是吸热的。例如氢在 Cu、Ag、Au 和 Cd 上的吸附是吸热过程。

吸附热的大小直接反映了吸附剂和吸附质之间的作用力的性质，特别是对研究化学吸附，了解化学吸附键的性质，吸附热的测定更显得重要。但是要准确地测定吸附热有不少困难。这里介绍几种吸附热的定义和测定方法。

1. 积分吸附热、微分吸附热和等量吸附热

由于固体表面的不均匀性，吸附热随着表面覆盖度的不同而异。如果采用量热的方法来测定吸附热，就要测定吸附一定量气体a(或 n^a)后，所放出的总热 Q，如用 Q_i 表示积分吸附热，则

$$Q_i=\left(\frac{Q}{n^a}\right)_{V^g}=\left(\frac{Q}{a}\right)_{V^g} \tag{2-2}$$

所以积分吸附热的物理意义，就是吸附 a(或 n^a) 摩尔吸附质的平均吸附热；从覆盖度来看，它表示从零到某一覆盖度 θ 范围内的平均吸附热。式(2-2)中的下标 V^g 表示与吸附剂相接触的吸附质，在吸附过程中的体积不变。

微分吸附热 Q_d 的定义是

$$Q_d=\left(\frac{\partial Q}{\partial n^a}\right)_{T,V^g,A}=\left(\frac{\partial Q}{\partial a}\right)_{T,V^g,A}$$

$$=\left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_{T, V^g, A} \tag{2-3}$$

因此，微分吸附热与积分吸附热之间的关系为

$$Q_i=\frac{1}{a}\int_0^a Q_d da=\frac{1}{\theta}\int_0^\theta Q_d d\theta$$

$$=\frac{1}{n^\sigma}\int_0^{n^\sigma} Q_d dn^\sigma \tag{2-4}$$

也可表示为

$$Q_d=Q_i+n^\sigma\frac{dQ_i}{dn^\sigma}=Q_i+\theta\frac{dQ_i}{d\theta}$$

$$=Q_i+a\frac{dQ_i}{da} \tag{2-4a}$$

因此，通过实验测定到达各覆盖度θ（或n^σ）的总Q值，利用式(2-2)就可计算得Q_i。绘制Q_i与a（或θ）的关系曲线，从曲线的切线$\left(\text{即}\frac{dQ_i}{da}\right)$，根据式(2-4a)可以求得微分吸附热$Q_d$。

图2-11是用量热法测定氮在炭黑上吸附的微分吸附热与覆盖度的关系。物理吸附的微分吸附热总是随着吸附量的增加而逐步下降；并且随着吸附质的压力接近它的饱和蒸气压p_0而趋近于吸附质的液化热Q_L，如图中所示的虚线。

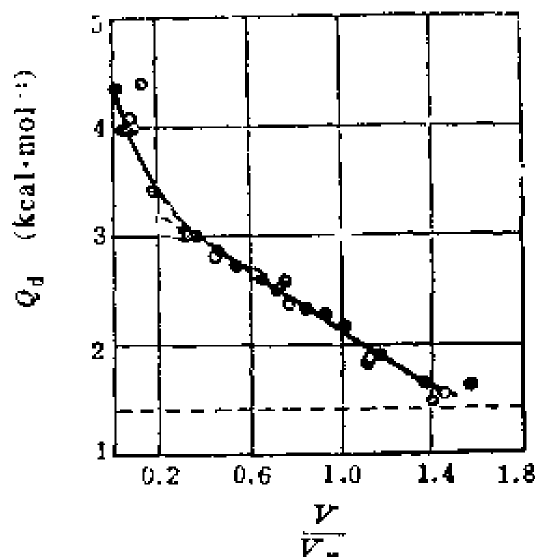


图2-11 在78.5 K下，氮在活性炭上不同覆盖度的微分吸附热

等量吸附热（Q_a或Q_θ）是从吸附等量线，并根据Clausius-Clapeyron方程式计算得到

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a=\frac{Q_a}{RT^2} \tag{2-5a}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta}=\frac{Q_{\theta}}{RT^{2}} \tag{2-5b}$$

从热力学观点，吸附到达平衡时，吸附质 A 的气态和吸附态的自由能相等，即

$$G_{A(g)}=G_{A(a)}$$

当吸附量一定时，温度可逆地升高或降低一点点，这时吸附平衡的压力也随之有极微的变化。因此

$$dG_{A(g)}=dG_{A(a)}$$

$$-S_{(g)}dT+V_{(g)}dp=-S_{(a)}dT+V_{(a)}dp$$

所以，从以上关系可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{a}=\frac{S_{(g)}-S_{(a)}}{V_{(g)}-V_{(a)}}$$

$$=\frac{Q_{a}}{T(V_{(g)}-V_{(a)})}$$

因为 $V_{(g)}\gg V_{(a)}$，并假设吸附质的气态是理想气体，则 $V_{(g)}=\frac{RT}{p}$。即得式(2-5a)。也可整理得

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{a}=-\frac{Q_{a}}{R} \tag{2-5c}$$

这个方程式与气-液平衡的 Clausius-Clapeyron 方程式相似。此式表明，由吸附等量线的数据，作 $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 的图，得一直线，从其斜率可以计算出 Q_a 值。

根据热力学关系式，还可推导得

$$Q_{d}=Q_{a}+RT \tag{2-6}$$

此式表明，微分吸附热与等量吸附热并不相等。但是目前吸附热的测定技术误差较大，因而往往把微分吸附热和等量吸附热之间差别，略而不计。

2. 吸附热的测定

吸附热的测定有两种方法，一种方法是用量热计直接测定吸附时所放出的热量，另一种 方法 是用 Clausius-Clapeyron 方程式，从吸附等温线计算。

量热计的类型很多，应当根据固体吸附剂的形状和性质来设计，近年来还采用气相色谱技术来测定吸附热。测定吸附热的量热计，还需要配有测定吸附量的装置，以及具备精密的量热设备。同时要求吸附热能从吸附剂的表面较快地传导到量热计上，这是测准吸附热的关键。所以许多热传导差的吸附剂，要测准吸附热是很困难的。另一种量热技术是浸渍法，就是用表面比较净洁的吸附剂，测量在液体中浸渍热的差别。

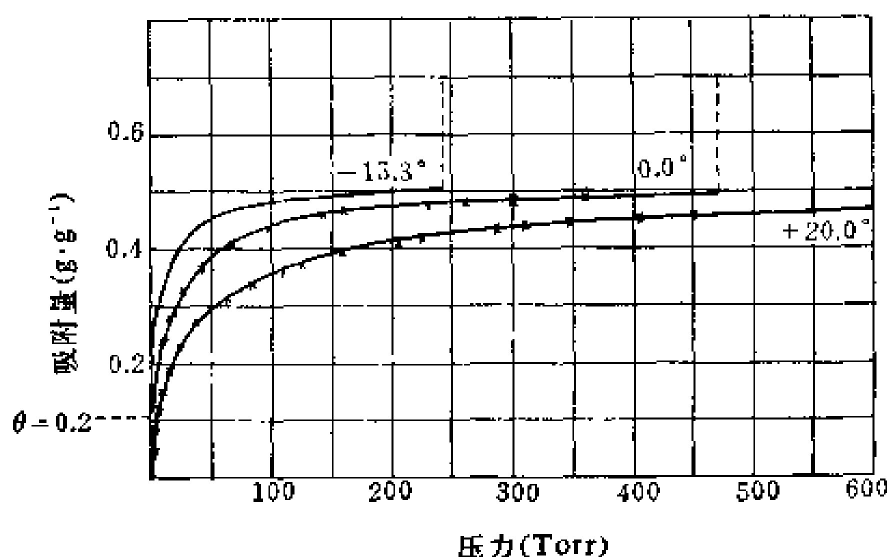


图 2-12 氯乙烷在炭上的吸附等温线

从吸附等量线计算吸附热是一种 比较简 便的 方法。图 2-12 是氯乙烷在炭上的吸附，在图中所取的吸附量为 0.102 $g\cdot g^{-1}$，它与饱和吸附量相比较，相当于表面上吸附了 20%。即以 $\theta=0.2$表示。在$-15.3°$、$0°$ 和 20°C三个吸附等温线 的平 衡压 力分 别为 0.2、0.63 和 2.40 Torr。按上述方法绘制 $\ln p$ 和 $1/T$ 图，得直线

斜率为-5330，将此斜率乘以R得Q_d(或Q_θ)$=10.6\ kcal\cdot mol^{-1}$，表示在此体系内吸附了$\theta=0.2$时的等量吸附热。同样，可以获得其他吸附量的等量吸附热。数据如下

θ	0.06	0.08	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q_d($kcal\cdot mol^{-1}$)	13.6	11.3	11.1	10.6	9.9	9.6	9.6	9.8	9.1	8.9

这些数据告诉我们，在开始阶段吸附热最高，随着吸附量的增加而逐渐降低。这表明在固体表面上各吸附位置的吸附能不同，它优先吸附在活性较高、并具有较大吸附能的位置上。

§ 2-4 单分子层吸附理论——Langmuir 吸附等温方程式

1. Langmuir 吸附等温方程式的推导及其意义

从实验所测得的各种类型的吸附等温线，人们总是想给以适当的吸附模型的假设，以便从理论上加深认识。Langmuir 曾提出单分子层的吸附模型，并从动力学观点推导了单分子层吸附方程式。他认为当气体分子碰撞固体表面时，有的是弹性碰撞，有的是非弹性碰撞。若是弹性碰撞，则分子跃回气相，并且与表面没有能量交换。若是非弹性碰撞，则分子就逗留在表面上，经过一段时间后可能也跃回气相。气体分子在固体表面上的逗留就是吸附现象。根据单分子层的吸附模型，在推导吸附方程式时作了如下假设。

(1) 气体分子碰撞在已吸附的分子上是弹性碰撞，只有碰撞在空白表面上时才被吸附，就是说吸附层是单分子层的。

(2) 吸附分子从表面跃回气相的或然率，不受周围环境和位置的影响，这表明吸附质分子间无作用力，而且表面是均匀的。

设表面上有S个吸附位，当有S_1个位置被吸附质分子占据

时，则有 $S_0=S-S_1$ 个位置是空白的。并令

$$\theta=S_1/S \tag{2-7}$$

θ 称为覆盖度。如果所有的吸附位置上都吸满单分子层，则 $\theta=1$。所以$(1-\theta)$代表空白表面的分数。当吸附到达平衡时，吸附速度等于解吸速度。若以 μ 代表单位时间内碰撞在单位表面上的分子数，α 代表碰撞分子中被吸附的分数，单位表面上只有$(1-\theta)$部分是空白的。所以根据假设(1)，吸附速度为 $\alpha\mu(1-\theta)$。而根据假设(2)，单位时间、单位表面上解吸的分子数只与被覆盖的分数 θ 成正比。所以解吸速度为 $\nu\theta$。ν 是比例常数，当 $\theta=1$，ν 等于解吸速度。因此

$$\alpha\mu(1-\theta)=\nu\theta$$

即

$$\theta=\frac{\frac{\alpha}{\nu}\mu}{1+\frac{\alpha}{\nu}\mu} \tag{2-8}$$

从分子运动论推导得 $\mu=p/(2\pi mkT)^{1/2}$，式中 p 是气体压力，m 是气体分子的质量，k 是 Boltzman 常数，T 是绝对温度。将 μ 代入式(2-8)，得

$$\theta=\frac{bp}{1+bp} \tag{2-9}$$

这就是 Langmuir 吸附等温式，式中

$$b=\frac{\alpha}{\nu}\frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2}} \tag{2-10}$$

若以V_m表示每克吸附剂的表面覆盖满单分子层时($\theta=1$)的吸附量，又叫饱和吸附量，用被吸附的气体在标准状态下的体积毫升数表示。以 V 表示每克吸附剂在气体压力为 p 时的被吸附气体的标准状态体积。因此在气体压力为 p 时的表面覆盖度又可表示为

$$\theta=\frac{V}{V_m} \tag{2-11}$$

因此 Langmuir 吸附等温式也可写成

$$V=\frac{V_m bp}{1+bp} \tag{2-12}$$

常数 b 称为吸附系数。如果一个分子被吸附时放热 q，因此被吸附分子中具有 q 以上的能量的分子就能离开表面跃回气相。根据 Boltzman 定理，跃回气相的分子数与 $\exp[-q/kT]$ 成正比，所以

$$\nu=\nu_0\cdot\exp[-q/kT] \tag{2-13}$$

代入 b 的定义式得

$$b=\alpha\cdot\exp[q/kT]/[\nu_0(2\pi mkT)^{1/2}] \tag{2-14}$$

由此可见，b 主要是温度、吸附热的函数。q 增加，b 也随之而增加。而 b 随温度升高而减小。所以一般提高温度，吸附量降低，这只限于吸附过程是放热的，否则与此相反。

从 Langmuir 吸附等温式可以看到

(1) 在压力足够低或吸附较弱时，$bp\ll1$，则 $V\simeq V_m bp$。这时 V 与 p 成直线关系。如图 2-13 中的低压部分。

(2) 当压力足够大或吸附较强时，$bp\gg1$，则 $V\simeq V_m$。这时 V 与 p 无关，吸附达到单分子层饱和。如图 2-13 压力较高部分。

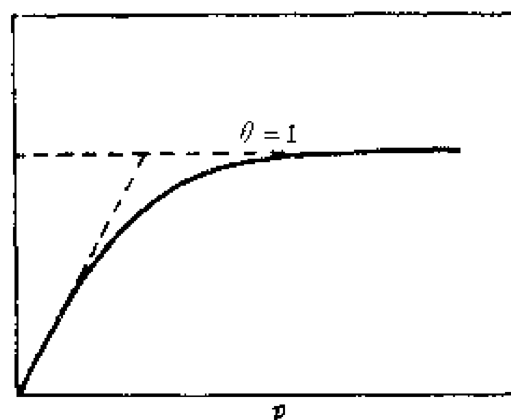


图 2-13 Langmuir 等温式示意图

(3) 当压力适中时，V 与 p 的关系是曲线关系，如图中的弯曲部分。

2. Langmuir 吸附等温方程式的应用

Langmuir 吸附方程式还可以写成如下形式

$$\frac{p}{V}=\frac{1}{bV_m}+\frac{p}{V_m} \tag{2-15}$$

如果用$\frac{p}{V}$对p作图是一条直线，说明 Langmuir 吸附方程式反映了一种吸附规律，而且可以由直线的斜率和截矩求得V_m和b值，由V_m值可以进一步计算吸附剂的比表面S_0，其计算方程式为

$$S_0=\frac{V_m}{22400}\cdot N_A\cdot\sigma^0 \tag{2-16}$$

式中N_A是阿伏加德罗常数，按原假定σ^0是固体表面一个吸附位置的面积，后来逐渐用吸附分子的截面积所代替。

已经测得很多吸附等温线能很好符合 Langmuir 吸附方程式。例如 0、$-22°C$时，氩在硅胶上、249.5 K时氨在活性炭上，以及 196.5 K时CO_2在活性炭上的吸附等温线。但也有不少在低压下V与p不成直线关系。这是由于固体表面实际上是不均匀的，不符合第二个假设，在不均匀表面上，吸附热是随覆盖度而变，所以吸附系数b不是常数。

一般说，多数的物理吸附是多分子层的，所以在压力比较大时，就不遵循 Langmuir 吸附式。但绝大多数的化学吸附是单分子层的。如果覆盖度较小，吸附热变化不大时实验结果能比较好地与 Langmuir 吸附式相符。

应当注意，具有类型 I 的吸附等温线不一定都是单分子层吸附。例如：有些半径在十几 Å 以下的微孔吸附剂，虽然是多分子层吸附，但吸附等温线也与类型 I 相似。

3. 混合吸附

如果气相中含有 A、B 两种气体，它们都能在固体表面上形成单分子层吸附。这种混合吸附的情况在多相催化中是经常遇到的。由于 A、B 两种气体在固体表面上的吸附系数不同，分别以a、b表示之。在分压p_A、p_B下，固体表面上的覆盖度也不一样，分

别以 θ_A、θ_B 表示。当吸附到达平衡时，A、B 两种气体各自的吸附与解吸速度相等，所以

$$\alpha_A \mu_A (1-\theta_A-\theta_B) = \nu_A \theta_A$$

或

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = a p_A \tag{2-17a}$$

$$\alpha_B \mu_B (1-\theta_A-\theta_B) = \nu_B \theta_B$$

或

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = b p_B \tag{2-17b}$$

式中 μ_A、μ_B，α_A、α_B 和 ν_A、ν_B 分别为 A、B 气体的单位时间、单位面积上的碰撞分子数；碰撞分子被吸附的分数和解吸速度的比例常数。根据(2-14)得

$$a = \alpha_A \cdot \exp[q_A/kT]/\nu_{0A}(2\pi m_A kT)^{1/2}$$

$$b = \alpha_B \cdot \exp[q_B/kT]/\nu_{0B}(2\pi m_B kT)^{1/2}$$

式中 q_A、q_B 分别为 A、B 一个分子的吸附热。联立解 (2-17a) 和 (2-17b)两式，可以得到 A、B 两种气体混合吸附的 Langmuir 等温方程式

$$\theta_A = \frac{a p_A}{1 + a p_A + b p_B} \tag{2-18a}$$

$$\theta_B = \frac{b p_B}{1 + a p_A + b p_B} \tag{2-18b}$$

从以上两式可以看到，两种气体混合吸附时，将互相抑制。当一种气体吸附很强时，例如：$a \gg b$，则 B 的吸附基本上可略而不计，因为 $1 + a p_A \gg b p_B$。

同理，可推导得对于多种气体混合吸附时，其中某一种 i 气体的 Langmuir 吸附方程式为

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum_i a_i p_i} \tag{2-19}$$

§ 2-5 Freundlich 等温吸附方程式

Freundlich 通过大量实验数据，总结了下列经验方程式。称为 Freundlich 吸附方程式

$$v=kp^{\frac{1}{n}} \tag{2-20}$$

此式表明，被固体吸附的气体体积 v，与气体压力 p 成指数关系。它是最早提出的一个吸附方程式，当初它没有明确描绘物理图象，只是通过方程式中的两个常数 k 和 $\frac{1}{n}$ 简单地表达吸附规律。在实用中将式(2-20)两边取对数得

$$\lg v=\lg k+\frac{1}{n}\lg p \tag{2-21}$$

只要用 $\lg v$ 对 $\lg p$ 作图察看是不是一条直线，就可以判断是否服从 Freundlich 吸附公式。而且可以从直线的截矩和斜率求得常数 k 和 $\frac{1}{n}$ 值。图2-14(a)是 CO 在活性炭上的吸附等温线。图 2-14(b)是根据式(2-21)，用 $\lg v$ 对 $\lg p$ 作图得到的直线。由各条直线（即等温线）可得 $\frac{1}{n}$ 和 k 值。从图中看到温度越低吸附量越大，所以低温的 k 值相对地比高温的大，而 $\frac{1}{n}$ 值则相反。

大量实验事实表明，在中等压力范围内，比较多的吸附服从 Freundlich 等温方程。而且往往可以用在 Langmuir 吸附式不能用的许多场合。后来人们在 Langmuir 吸附理论的基础上，用统计方法推导得 Freundlich 吸附式，认为由于固体表面是不均匀的，所以符合 Freundlich 等温方程，而不服从 Langmuir 等温吸附式，因此对 Freundlich 方程式有了进一步认识。

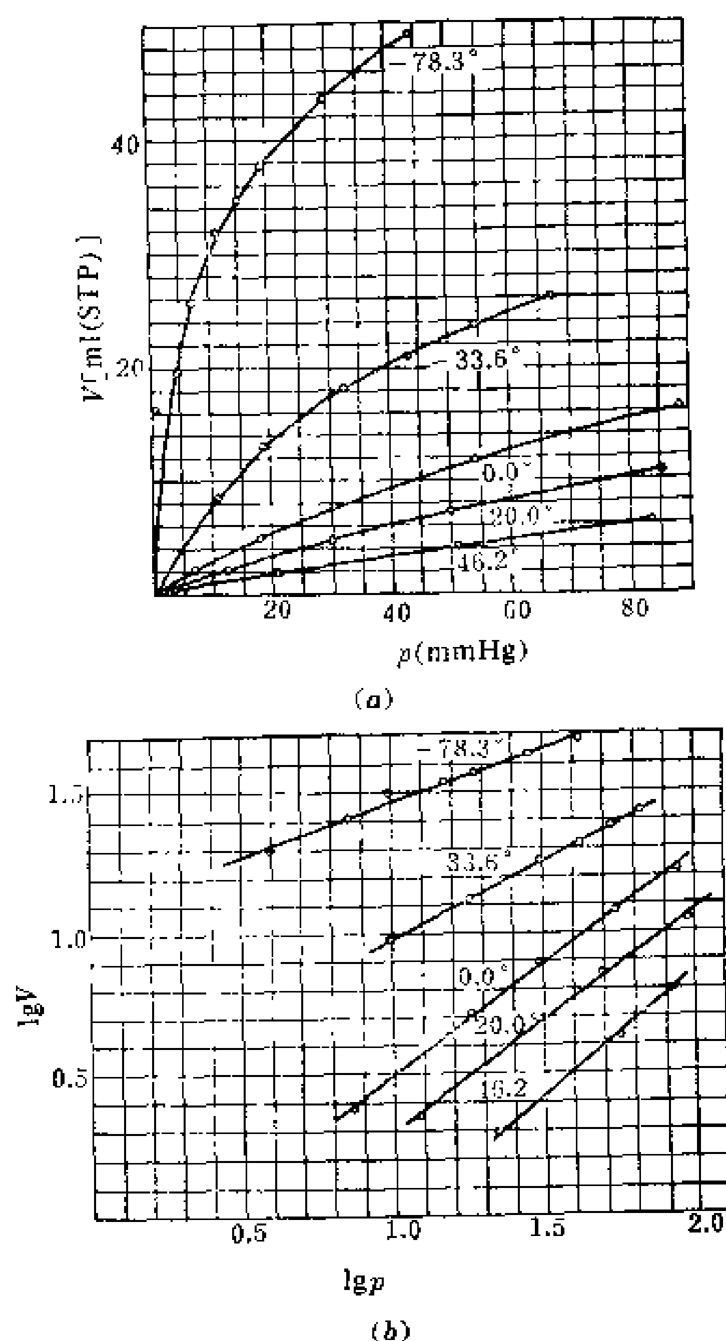


图 2-14 (*a*) CO 在活性炭上的吸附等温线
(*b*) 等温线的对数图

§ 2-6 多分子层吸附理论——BET吸附等温方程式

从实验测得的许多吸附等温线表明，大多数固体对气体的吸附并不是单分子层吸附，尤其是物理吸附，基本上都是多分子层吸

附。

1938 年 Brunauer、Emmett 和 Teller 三人在 Langmuir 单分子层吸附理论基础上，提出多分子层吸附理论，简称为 BET 吸附理论。

1. BET吸附等温方程式的推导

在物理吸附中，不仅吸附剂与吸附质之间有范德华引力，而且吸附质分子间也有范德华引力，因此气相中的分子，若碰撞在被吸附的分子上，也有被吸附的可能。所以吸附层可以是多分子层的。这一点与 Langmuir 吸附的第一点假设不同，但也假设固体表面是均匀的。

根据上述假设，在吸附达到平衡时，固体表面可能有一部分是空白的，而另一部分可能吸附了一层分子或二层分子，…，或 i 层分子，甚至∞层分子。设以 S_0、S_1、S_2、…、S_i、…分别表示被 0、1、2、…、i、…层分子所覆盖的面积。如果将表面摊成平面，以图2-15为例

$S_0=$ 3 个位置

$S_1=$ 3 个位置

$S_2=$ 2 个位置

$S_3=$ 1 个位置

$S_4=$ 0 个位置

$S_5=$ 1 个位置

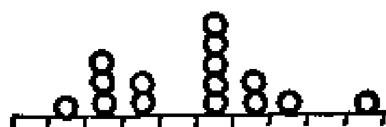


图 2-15　多分子层吸附示意图

到达吸附平衡时各种分子层覆盖的面积保持一定。例如从空白面积 S_0 来看，吸附到 S_0 上的速度要和从 S_1 层解吸速度相等。在这种动平衡情况下，空白面积也就保持不变。

在 S_0 上的吸附速度与气体的压力以及 S_0 面积成正比。而在 S_1 上解吸速度与在 S_1 上具有第一层吸附热 Q_1 以上能量的分子数以及 S_1 的面积成正比，所以

$$a_1pS_0=b_1S_1\exp(-Q_1/RT)$$

此式与 Langmuir 吸附式的推导是一样的，只是比例常数 a_1、b_1 不同。

若有一个分子吸附在 S_1 上，S_1 就减小。若有一个分子自 S_2 解吸，则 S_1 就增加。所以在吸附平衡时 S_1 保持不变，在 S_1 上的吸附速度等于 S_2 上解吸速度，即

$$a_2pS_1=b_2S_2\exp(-Q_2/RT)$$

同理，从各层的吸附平衡可逐一写出

$$a_3pS_2=b_3S_3\exp(-Q_3/RT)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$a_ipS_{i-1}=b_iS_i\exp(-Q_i/RT) \tag{2-22}$$

所以一克吸附剂的总面积应当是

$$S=\sum_{i=0}^{\infty}S_i$$

相应地，吸附平衡时，被吸附气体的总体积是

$$V=V_0\sum_{i=0}^{\infty}iS_i$$

式中 V_0 是在一平方厘米表面上覆盖一层分子时所需气体的体积。根据以上两式，得

$$\theta=\frac{V}{V_m}=\frac{V}{SV_0}=\sum_{i=0}^{\infty}iS_i\Big/\sum_{i=0}^{\infty}S_i \tag{2-23}$$

式中 V_m 的定义和 Langmuir 吸附式中相同，表示每克吸附剂的表面覆盖满单分子层时的吸附量。因此这里的覆盖度 θ 可以大于1。根据只有第一层的吸附质分子与固体表面接触，而自第二层起，吸附质只与自身分子接触，因为范德华引力的有效距离很小，故自第二层以上的分子不受固体表面引力的影响，或影响很小。因而又

引进两个假设

(1) $Q_2=Q_3=\cdots=Q_i=\cdots=Q_L$

Q_L 是吸附质的液化热，这就是认为自第二层以上的吸附热都等于吸附质的液化热。

(2) $b_2/a_2=b_3/a_3=\cdots=b_i/a_i=\cdots=g$

g 是常数，这就是认定自第二层以上分子的解吸、吸附的性质和液态吸附质的蒸发、凝聚是一样的。换言之，就是将第二层以上的吸附质看作是液体。若令

$$y=(a_1/b_1)p\exp(Q_1/RT) \tag{2-24a}$$

$$x=(p/g)\exp(Q_L/RT) \tag{2-24b}$$

因此，式(2-22)各式就变成

$$S_1=yS_0$$

$$S_2=xS_1$$

$$S_3=xS_2=x^2S_1$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$S_i=x^{i-1}S_1=yx^{i-1}S_0=cx^iS_0 \tag{2-25}$$

式中

$$c\equiv\frac{y}{x}=\frac{a_1g}{b_1}\exp\left(\frac{Q_1-Q_L}{RT}\right) \tag{2-26}$$

根据以上各式，一克吸附剂的总表面积为

$$S=\Sigma S_i=S_0+S_1+\cdots+S_i+\cdots=S_0+\sum_{i=1}^{\infty}cx^iS_0$$

$$=S_0\left(1+c\sum_{i=1}^{\infty}x^i\right) \tag{2-27a}$$

在平衡时被吸附气体的总体积为

$$V=V_0\sum_{i=0}^{\infty}iS_i=V_0\sum_{i=0}^{\infty}cix^iS_0=V_0cS_0\sum_{i=0}^{\infty}ix^i \tag{2-27b}$$

将式(2-27a)和(2-27b)代入式(2-23)得

$$\frac{V}{V_m}=\frac{c\sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{1+c\sum_{i=1}^{\infty} x^i} \tag{2-28}$$

因为

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i=\frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i= x\frac{d}{dx}\sum_{i=1}^{\infty} x_i=\frac{x}{(1-x)^2}$$

所以式(2-28)可简化为

$$\frac{V}{V_m}=\frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \tag{2-29}$$

因为原假设在固体表面上的吸附层可以无限多，所以吸附量不受限制。只有当压力等于气体饱和蒸气压时，即 $p=p_0$，才能使 $V\to\infty$。从式(2-29)知，只有当 $x=1$ 时，V 才趋于无穷大。

根据式(2-24b)，可得

$$p_0\ \exp(Q_{\mathrm{L}}/RT)/g=1$$

或

$$p_0=g\ \exp(-Q_{\mathrm{L}}/RT)$$

这说明 x 就是相对压力，即 $x=p/p_0$，代入式(2-29)，得

$$V=\frac{V_m cp}{(p_0-p)[1+(c-1)p/p_0]} \tag{2-30}$$

式(2-30)是 BET 二常数公式，常数是 V_m 和 c。从式(2-26)，得 c 的物理意义是

$$c=\left(\frac{a_1b_2}{a_2b_1}\right)\exp\left(\frac{Q_1-Q_{\mathrm{L}}}{RT}\right)$$

从 a、b 的性质来看，$a_1b_2 \simeq a_2b_1$，所以

$$c \simeq \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \qquad (2\text{-}31)$$

如能得到 c 值，并从表中查得吸附质的液化热 Q_L，就可以计算出第一层的吸附热 Q_1。

BET 二常数方程式还可以写成下列直线方程式

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c}\frac{p}{p_0} \qquad (2\text{-}32)$$

从实验测定的数据，用$\frac{p}{V(p_0 - p)}$对 p/p_0 作图，得一直线，说明该吸附规律符合 BET 公式。并且可以通过直线的斜率和截距计算V_m和 c。

若吸附发生在多孔性物质上，那么吸附层数就要受到限制。设只有 n 层，因而式(2-28)就要改写成

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\sum_{i=1}^{n} i x^i}{1 + c\sum_{i=1}^{n} x^i}$$

因为

$$\sum_{i=1}^{n} x^i = \frac{x(1-x^n)}{1-x}$$

$$\sum_{i=1}^{n} i x^i = x\frac{d}{dx}\sum_{i=1}^{n} x^i = x\frac{d}{dx}\left[\frac{x(1-x^n)}{1-x}\right]$$

所以

$$V = \frac{V_m c x}{(1-x)}\,\frac{1-(n+1)x^n + n x^{n+1}}{1+(c-1)x - c x^{n+1}} \qquad (2\text{-}33)$$

式中除了 V_m、c 两个常数以外，还有常数 n。因此式 (2-33) 称为 BET 三常数方程式。当 $n=1$ 时，式(2-33)就简化为 Langmuir单

分子层吸附方程式

$$V=\frac{V_m cx}{1+cx}=V_m\frac{(c/p_0)p}{1+(c/p_0)p}$$

$$=V_m\frac{bp}{1+bp}$$

当 $n=\infty$ 时，$x^\infty=0$，式(2-33)又变成了二常数方程式。

2. BET 吸附等温方程式的性质及其应用

BET 理论归纳了 I、II、III 三种类型的等温吸附规律。当 $n=1$ 时，BET 吸附式可用于单分子层吸附等温线。当 $n>1$ 时，随着 c 值的不同，BET 吸附方程式应用于类型 II 或 III 吸附等温线。如果吸附剂与吸附质分子之间的引力大于吸附质液态时分子之间的引力，即 $Q_1>Q_L$，这种情况下吸附等温线是 S 型的，即类型 II。反之，当吸附质分子之间引力大于吸附剂与吸附质分子之间的引力，即 $Q_L>Q_1$，此时就是类型 III 的吸附等温线。而 BET 理论对于 IV、V 两类型吸附等温线却无法说明。

大量实验结果表明，大多数吸附体系，当相对压力在 0.05～0.35 范围内，$p/V(p_0-p)$ 对 p/p_0 作图都是直线。即在 $0.05<x<0.35$ 范围内，吸附的实验结果都符合 BET 理论。

BET 理论的两个假设是：固体表面是均匀的和同层分子之间没有相互作用力。实质上 BET 理论的假设可归结为吸附热是常数。对于第一层来说，表面的不均匀性和分子间的相互作用对吸附热的影响可以部分对消，故 Q_1 近似地保持不变。至于第二层，吸附剂的引力仍起一定作用，而吸附分子周围的分子数比较少，这两个因素对第二层吸附热的影响也可以部分对消。因此 Q_2 也近似不变，所以在相对压力 x 为0.05 到 0.35 之间（相当 $\theta=0.5\sim1.5$）表观上能满足 BET 假设。在相对压力小于 0.05 时，因为相对压力太小，表面的不均匀性就显得突出。如果相对压力大于 0.35 时，可能毛细孔凝聚变得显著起来，偏离了多层物理吸附平衡。因此，在

上述相对压力范围之外，其条件不符合 BET 方程式的基本假设，就出现了理论与实验不相符的情况。现在利用 BET 理论对几种不同类型的吸附等温线进行说明。

图 2-16 是吸附等温线类型 II 的吸附体系，是在 77.3 K下，氮在以 Al_2O_3 为助催剂的铁催化剂上的吸附等温线，用实验测得吸附数据以验证 BET 理论的有效性。首先以 x 在 0.05～0.35 之间的数据代入二常数公式计算求得 V_m 和 c 值。然后代入三常数公

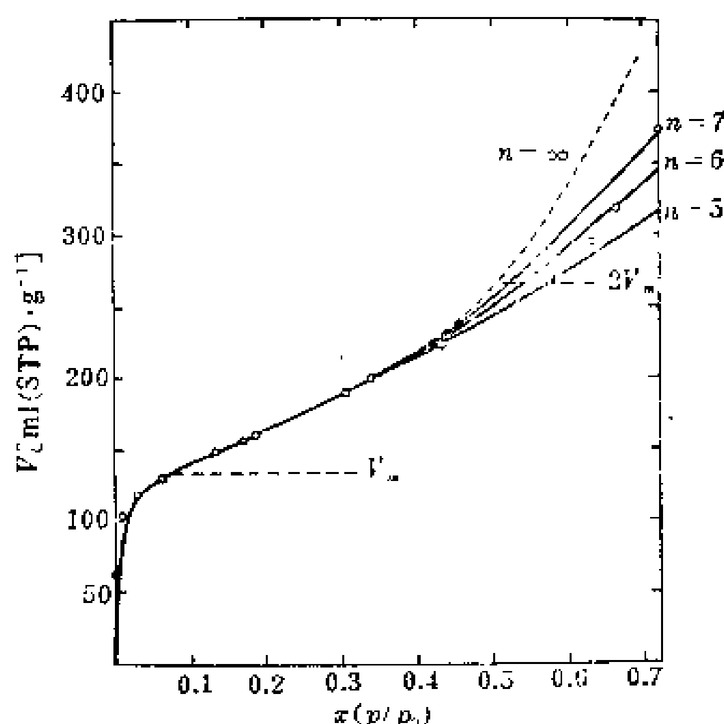


图 2-16　氮在铁催化剂上的吸附等温线(77.3 K)，○—代表实验测定值

式，得图 2-16 中的曲线，所得吸附等温线与实验测定的数据，在 $x<0.35$ 的范围内，$n=5$、6、7、∞四条吸附等温线都重叠在一起。当 $x>0.35$ 时，四条等温线开始分离。当 $n=5$ 时的等温线，x 为 0.58 时曲线与实验数据(即图中圆圈)相重合；当 $n=6$，x 为 0.66 时，以及当 $n=7$，x 为 0.72 时，实验与计算曲线相重合。这表明该催化剂具有各种大小的孔，随着外压的增加，由小孔到大孔逐步进

行吸附，因而有不同的吸附层数。

溴在硅胶上的吸附等温线是属于类型 III，如图 2-17 所示。Reyerson 利用图上的吸附等温线数据，根据式(2-5)计算得吸附热为 7700 $cal \cdot mol^{-1}$。这是单分子层吸附开始时的微分吸附热。至于整个第一层的吸附热很可能小于此值，它近似地等于 Q_L (7200 $cal \cdot mol^{-1}$)。所以从式(2-31)得 $c \approx 1$。若取 $n=9$，因为硅胶的孔径较大，与 $n=\infty$ 相比不致导入很大误差。利用 BET 公式计算得 $V_m=3.62$，如图2-17所示。最后所得硅胶比表面为 470。而用其他气体(N_2、Ar、O_2、CO_2 等)吸附在该硅胶的类型 II 吸附等温线所得的比表面为 500。在同一硅胶上，用不同气体所得的两种类型的吸附等温线，却能得到同样的比表面数值，足以证实多分子吸附层理论的正确性。

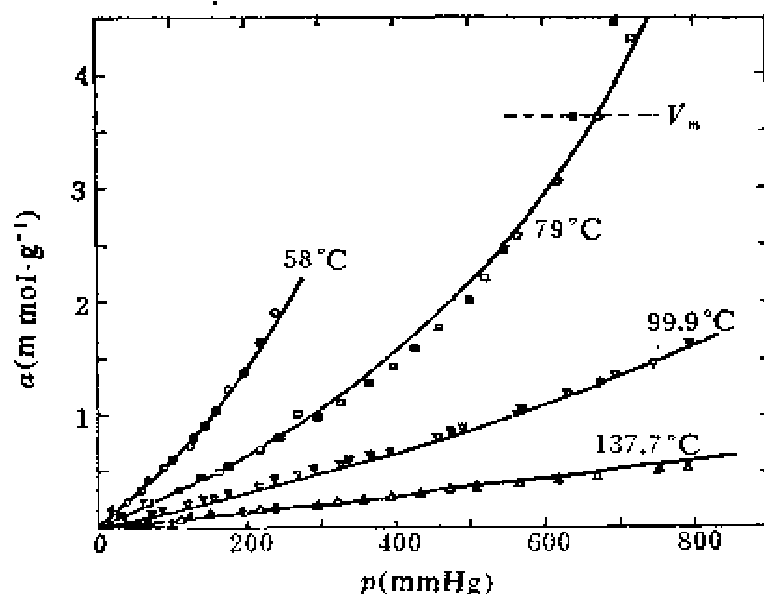


图 2-17　溴在硅胶上的吸附等温线

另外图 2-17 的曲线是用方程式(2-30)画出的吸附等温线，其条件为：$c \leqslant 1$，或 $Q_1 \leqslant Q_L$。图上的点是 Reyerson 实验所得数据，空白点代表吸附，黑点代表脱附。这表明 BET 公式不仅正确表达了类型 III 的吸附等温线，而且还可以从一个温度下的 c 和 V_m 数

值，计算其他温度的吸附等温线。

图 2-18 是用 BET 二常数方程式，当常数 c 值由小增大时，吸附层数 ($n=V/V_m$) 随相对压力 x 变化的曲线。从图中可以看到，

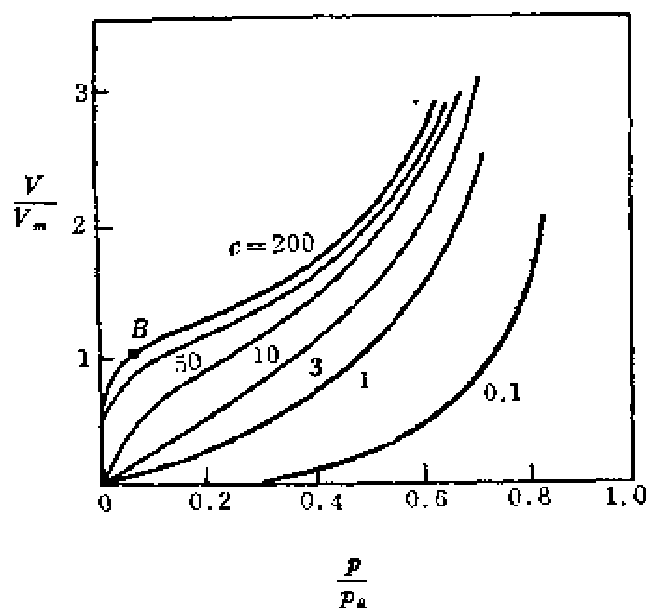


图 2-18　不同 c 值的 BET 吸附等温线

从 $c=200$ 到 $c=0.1$，吸附等温线是由类型 II 过渡到类型 III。对于类型 II 等温线，随着压力由小到大变化，曲线先是直线上升，然后开始向下弯朝 V 轴凸出，经过一扭转点 B，又维持或长或短的一段直线，然后又向上弯。Brunauer 等人将 B 点视作单分子层饱和吸附量 V_m，如图 2-16 所示。并由此利用式 (2-16) 来计算比表面，此即所谓 B 点法。从许多实际体系的研究表明，大多数的 II 型吸附等温线上的 B 点所得的 V_B 值，与真正单分子层饱和吸附量相差不大，一般误差在 10%以内。同时还可以看到，当 BET 方程中的 c 越大，II 型吸附等温线的转折点越明显，V_B 也易求得；而当 c 很小时，由于转折点不明显，甚至出现 III 型等温线，这样就不能应用 B 点法了。但是大多数固体的低温氮吸附，都是出现 II 型吸附等温线，所以可得 V_B 值。

BET 理论的物理图象比较形象和简单，基本上描述了吸附的

一般规律，为学术界普遍接受和采用。但是BET理论没有考虑到固体表面的不均匀性，而造成$x<0.05$和$x>0.35$时理论和实验结果的偏差。另外，在推导时假定被吸附分子之间并无作用力，可是却假定上下层分子之间的范德华引力引起多分子层吸附。这一点也令人难于接受。类型IV和类型V的等温吸附线，除了多分子吸附外，尚有毛细管凝结作用，有人在BET理论的基础上推导了四常数方程式来说明，由于太复杂，而且实用价值不高，就不再介绍。总之，由于BET理论没有考虑到表面的不均匀性和分子之间的相互作用，这两点正是近代吸附理论要解决的问题。

§ 2-7 固体比表面的测定

1. 从吸附量计算比表面

多孔性固体材料的比表面数据是表面性质的重要参数，因为固体的各种性能与比表面的大小有密切关系。前已述及，在x为0.05～0.35之间测定几点吸附量，然后按BET二常数公式，式(2-30)，得

$$\frac{x}{V(1-x)}=\frac{1}{V_mc}+\frac{c-1}{V_mc}\cdot x \tag{2-30a}$$

用$x/V(1-x)$与c作图，可以得到一直线，其斜率为$a\equiv\frac{c-1}{V_mc}$，截距是$b\equiv\frac{1}{V_mc}$。由斜率和截距可以求得单分子层的饱和吸附量

$$V_m=\frac{1}{a+b} \tag{2-34}$$

由V_m及每一个被吸附的分子在吸附剂表面上所占有的截面积σ^0，即可求出每克固体样品所具有的表面积。由式(2-16)，比表面可表示为

$$S=\frac{V_m}{V_0}N_A\sigma^0 \tag{2-16a}$$

式中V_0为标准状态下，吸附质的摩尔体积，N_A为阿伏加德罗常

数，σ^0为一个吸附分子所占的面积。目前国际上公认低温吸附氮作为标准方法，氮的截面积为 16.2Å²。

例如：用容量法，在液氮温度下（−195°C）测定液氮在硅胶上的吸附量。以 $p/V(p_0-p)$ 对 p/p_0 作图得一直线。如图2-19，自直线求得斜率及截距为

$$a=20.2\times10^{-3}=\frac{(2.25-0.23)\times10^{-3}}{0.100}$$

$$b=0.23\times10^{-3}$$

$$V_m=\frac{1}{(20.2+0.23)\times10^{-3}}=49.0\ \text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$$

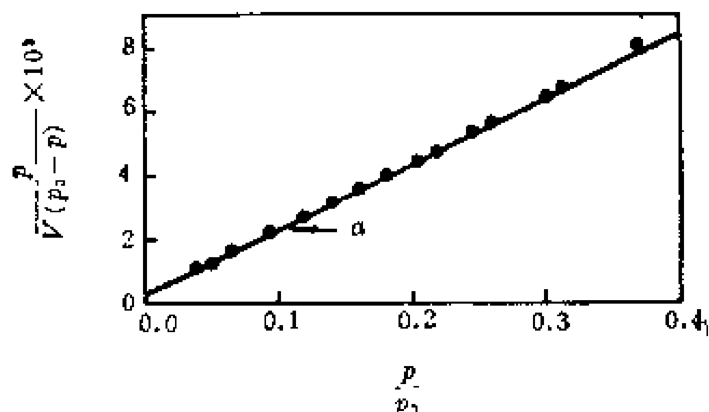


图 2-19　比表面计算示例

根据(2-16a)式计算比表面

$$S=\frac{49.0}{22400}\times6.02\times10^{23}\times16.2\times10^{-20}$$

$$=213\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$$

为简便计，可采用“一点法”来测定比表面。因为大多数固体对氮的吸附热比较大，从式（2-31）知，即 $Q_1>Q_L$，所以常数 $c\gg1$，由于 c 很大，所以在 BET 图上截距 b 就很小，忽略不计不致引起很大误差。因此可以采用一点法测比表面，此时

$$V_m=\frac{1}{a+b}\simeq\frac{1}{a}$$

实验时只要在 x 约为 0.2 附近测定一点吸附量，将此点计算值与

原点相联成直线，其斜率倒数就是V_m。因此不必作图，只要按下式直接计算

$$V_m = V(1-x) \tag{2-35}$$

一点法和多点作图法所得结果和比较，误差一般不超过5%。

2. 固体表面吸附分子的截面积

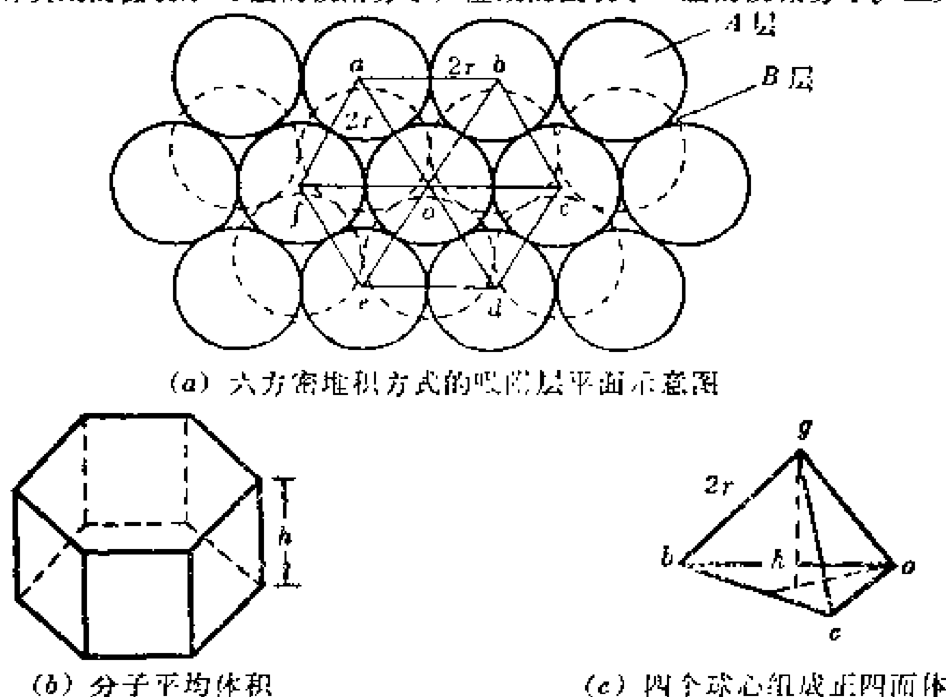
固体比表面的准确度不仅取决于实验测定的V_m值，而且和确定的σ^0值有关。可是在固体表面上吸附质分子的截面积难于准确测定，因为一种吸附质分子不仅在各种固体表面上的截面积不同，而且同一种吸附质分子在同一种固体表面的不同几何位置上，它的截面积也不尽相同。即使是理想晶体，在不同晶面上吸附性能也会不同。何况，实际固体表面的结构与制备方法等条件有关。一般固体表面都具有各种大小不同的孔隙，对于各种大小不同的分子具有筛吸作用。所以要确定一种吸附质的适用截面积是困难的。由于确定σ^0值的困难，引起测定固体比表面的偏差可达10～20%。而测定V_m值的偏差仅在5%以内。为了减少偏差，可采用同一种吸附质，用一个σ^0值来计算比表面，这样才有可能比较各种吸附剂比表面的相对大小。目前，国际上规定低温下吸附氮分子的$\sigma^0 = 16.2\text{Å}^2$。但由于实验条件不同以及研究各种类型的吸附剂，还采用了各种吸附质。例如Ar、$n\text{-}C_4H_{10}$、CCl_4、C_6H_6、H_2O等等。为了取得比较一致的标准，用吸附参比法来确定它们的截面积。通常是以N_2分子的截面积为标准，采用同样的吸附剂(最好用无孔的晶体)，分别进行低温下氮和另一种吸附质的单分子层饱和吸附量的测定。吸附质分子的参比截面积

$$\sigma_x^0 = \sigma_{N_2}^0 \frac{n_{N_2}}{n_x} \tag{2-36}$$

式中$\sigma_{N_2}^0$、σ_x^0分别为氮和另一种吸附质的分子截面积，n_{N_2}、n_x分别为氮和另一种吸附质的单分子层饱和吸附量的摩尔数。

目前通用的 $\sigma^0_{N_2}$ 值是用液体密度法确定的。假设分子呈球形，吸附在表面上的堆积是按照最紧密堆积排列。由此推出用吸附质的液态密度计算分子截面积的方程式为[注]

［注］ 式(2-37)的推导：半径为 r 的球形分子按六方最紧密堆积排列，如图 2-20(a)所示，实线的圆表示 A 层的吸附分子，虚线的圆表示 B 层的吸附分子。正六边形



(a) 六方密堆积方式的吸附层平面示意图

(b) 分子平均体积

(c) 四个球心组成正四面体

图 2-20

的每一边长等于分子的直径 $2r$，其面积为 $6\times\frac{1}{2}\times\sqrt{3}\,r\times 2r=6\sqrt{3}\,r^2$。以 o 为中心的分子全部在此正六边形中，但是以 a、b、c、d、e 及 f 为中心的六个分子，各个分子仅有每个分子的 $\frac{1}{3}$ 为该正六边形占有，所以在正六边形内共有 3 个分子，每个分子占有的面积为 $\sigma^0=\frac{1}{3}6\sqrt{3}\,r^2=2\sqrt{3}\,r^2$。对吸附层的整个空间来说，其重复单位是正六方体，如图 2-20(b)所示。它的体积是 $v=6\sqrt{3}\,r^2\cdot h$。柱高 h 是第一层与第二层球心平面的垂直距离，可以从图 2-20(c)的正四面体的高求得。正四面体的四个顶点是：b、c、o 和 g 的四个球的球心，其边长为 $2r$，所以 $h=\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}r$，那么 $v=24\sqrt{2}\,r^3$。而每个分子所占体积是 $4\sqrt{2}\,r^3$。从液体密度可以计算一个分子平均体积是 $\frac{M}{N_A\rho}$，因此：$4\sqrt{2}\,r^3=\frac{M}{N_A\rho}$，求得 $r=\left(\frac{M}{4\sqrt{2}\,N_A\rho}\right)^{1/3}$，所以分子的截面积为

$$\sigma^0=2\sqrt{3}\left(\frac{M}{4\sqrt{2}\,N_A\rho}\right)^{2/3}=1.091\left(\frac{M}{N_A\rho}\right)^{2/3}$$

$$\sigma^0 = 1.091\left(\frac{M}{N_A \rho}\right)^{2/3} \qquad (2-37)$$

式中M、ρ分别是吸附质的分子量和液态密度。在−195°C时，氮的液体密度$\rho=0.808\ g\cdot cm^{-3}$，代入式（2-37）计算得

$$\sigma^0_{N_2} = 16.2Å^2$$

确定各种吸附分子的截面积最常用的方法是液体密度法和吸附参比法等。目前文献中共收集了106种吸附质分子的参比截面积，这里介绍常用的几种化合物的截面积值，见表2-2。

表2-2　推荐分子截面积值

吸附质	温　度 (°C)	每个分子的表观截面积(Å²)			
		所有的实验平均值	无孔吸附剂所得平均值	液体密度	推荐值
Ar	−195, −183	14.7±4.1	14.1±4.4	13.8	13.8
Kr	−196	2[illegible].3±3.3	20.2±[illegible].6	—	20.2
Xe	−184	23.2±6.7	23.2±6.7	18.6 (−105°C)	—
H_2O	25	12.5±6.5	—	10.5	12.5
CH_3OH	20～25	21.9±[illegible].0	—	18	—
C_2H_5OH	25	28.3±11.2	—	23.1	—
n-C_4H_{10}	0	44.8±9.8	41.4±8.1	32.3	44.4
C_6H_6	20	43.6±9.8	43.0±6.0	32	43.0

通过对固体表面吸附分子截面积值的确定，可以看出，固体比表面值具有一定相对性。因此，各种固体比表面的数值，都应注明测定的方法和所采用吸附质的截面积值。

§2-8　多孔性固体的吸附与凝聚

绝大多数的吸附剂都是多孔性的，除了孔径具有分子大小的分子筛和部分微孔吸附剂外，它们都表现出IV或V两种类型的吸附等温线。如图2-10中的类型IV和V。在中等的相对压力附近会发生毛细孔凝聚现象，临近饱和蒸气压时吸附等温线渐趋

水平。随着孔径不同，在不同的相对压力下毛细孔的凝聚量也不一样。因而表现了在中等相对压力范围内吸附等温线的斜率不同，达到毛细孔凝聚量也不一样。而且脱附等温线与吸附等温线往往不重复，形成滞后现象(Hysteresis)，如图 2-24 所示。因此可以根据它们的吸附-脱附等温线来分析孔结构。

1. 分子筛的吸附性能

分子筛之所以具有特殊的吸附性能是和它们的结构有密切关系。它们是一类具有骨架结构的硅铝酸盐晶体。其化学组成可用下式表达



$$(M^{n-})_{\frac{2}{n}}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

M可以是金属离子，也可以是有机胺或复合离子；n 是M的价数，x 是 SiO_2 的摩尔数，，也是 SiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔数比，又称硅铝比。y 是水的摩尔数。

因为分子筛的硅铝比可以在一定范围内变化，并可变换各种金属离子，例如：Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等。因此分子筛的种类达几十种之多，常用的有 A 型、X 型、Y 型和丝光沸石，它们的硅铝比分别依次为：1.5～2、2.1～3.0、3.1～6.0 和 9～11。一般硅铝比不同，分子筛的抗酸性、热稳定性以及催化活性等也都不同。硅铝比越大，则耐酸性和热稳定性越高。

虽然各种分子筛具有不同的晶体结构，但是它的基本结构单位是硅氧和铝氧四面体。由于每个氧原子为相邻两个四面体所共用（称为氧桥）。因此，硅氧四面体 SiO_4 中，硅和氧的化合价相等。而在铝氧四面体 AlO_4 中，因为铝是＋3 价，所以四面体带负电，因此金属离子M起着保持分子筛电中性的作用。

四面体通过氧桥相互连接形成环。由四个四面体组成的环称为四元环。此外还有五元环、六元环、八元环、十二元环以及十八元环等。环上的四面体通过氧桥再相互连接，便构成三维骨架的

孔穴（又称笼或空腔）。例如菱沸石（$CaAl_2Si_4O_{12}$）具有直径为10Å的孔穴和直径为4Å的孔口，如图2-21所示。因此，单原子或双原子气体、水和正烷烃等分子都可以进入它的孔穴而被吸附，而其他较大的分子则不能进入。这就是分子筛能起筛吸作用(persorption)的结构条件。也是分子筛名称的由来。

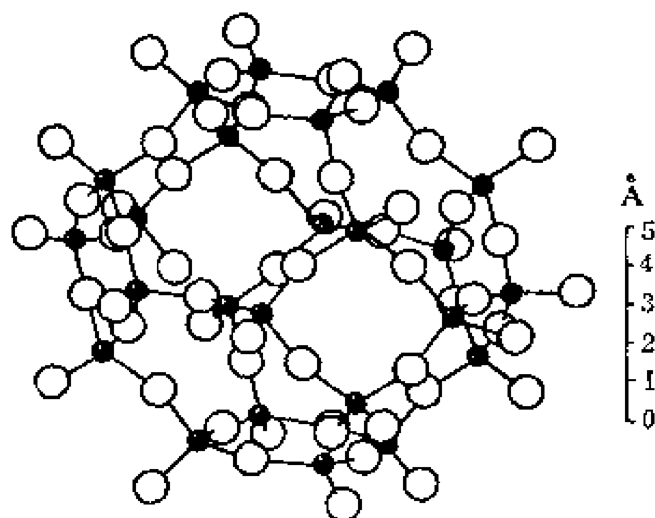


图2-21 (Al,Si)O_4四面体排列所形成的立方八面笼（长石和沸石中）

分子筛的吸附作用主要是物理吸附，有时也有化学吸附。其吸附作用不仅在表面上进行，而且深入到分子筛结构的内部。因此与其他吸附剂相比，分子筛的吸附有选择性强和效率高的二大特点。

分子筛的选择吸附特性是根据被吸附分子的大小和形状的不同而选择吸附的。分子筛结构内的孔穴和孔道相互沟通。孔穴的空间占沸石晶体体积的50%以上。并且孔径大小均匀、固定，与通常分子的大小相当。它的孔径随着结构类型、阳离子的种类和数量而变化。其孔穴的直径一般在6～15Å之间，孔径约在3～10Å之间。表2-3列举了几种常用的分子筛的有效吸附孔径，以及它所能吸附的最大分子。当分子直径大于分子筛的孔径就不被吸附。表2-4还比较了分子筛与一般吸附剂（如硅胶、活性炭）的

表 2-3 分子筛的有效吸附孔径

沸石类型	SiO_2/Al_2O_3	孔直径(Å)	分　　子	分子直径(Å)
KA (3A)	2.0	3	水	2.7～3.2
NaA* (4A)	2.0	4.2	苯	6.5～6.8
CaA (5A)	2.0	5.0	正丁烷	4.9
NaX (13X)	2.5	9.0	三丙烷	8.1～9.1
CaX*(10X)	2.5	8.0	1,3,5 三乙苯	8.2～8.5
NaY	4.5～5.0	9.0	1,3,5 三乙苯	8.2～8.5
NaK 毛沸石*	6.6	4.5～5.4	苯	6.5～6.8
Na丝光沸石*	10	4	苯	6.5～6.8
H丝光沸石	10	9～10	三氟丁烷	10.2

* 表示对第四列的分子不吸附

表 2-4 分子筛对有机物的选择吸附(25°C)

吸附质	压力 (mmHg)	吸附质克数/100克吸附剂		
		5A 型分子筛	硅胶	活性炭
正丁烷	47	9.8	3.4	24
异丁烷	98	0.5	4.8	26
苯	50	0.5	3.5	44
正丁醇	2.0	12.6	27	39
仲丁醇	3.0	1.4	21	21
异丁醇	1.5	0.3	25	24

选择吸附性能，在室温下5A型分子筛对正丁烷有较大吸附量，而对苯和异丁烷的吸附量很小。但是硅胶和活性炭对这三者吸附量没有很大差别。所以5A型分子筛在正丁烷、异丁烷和苯的混合物中能够选择吸附正丁烷。而硅胶与活性炭在这些混合物中不具有选择性吸附。同样，从表中所列数据，在正丁醇、仲丁醇、异丁醇混合物中5A型分子筛能选择吸附正丁醇。而硅胶、活性炭却不行。显然，只有那些直径比较小的分子才能通过沸石的孔道而被

吸附，而构型比较大的分子由于不能进入沸石孔穴，就不被吸附。

分子筛的另一性能是对于极性分子和不饱和分子有很高的亲和力；在非极性分子中，对极化率大的分子也有较高的亲和力。所以分子筛可以对各种极性和不饱和程度不同的气体进行选择性吸附；而对非极性分子的吸附量随着极化率的增大而增加。

分子筛的另一特点是具有高效吸附性。沸石分子筛对于H_2O、NH_3、H_2S、CO_2等高极性分子具有很高的亲和力，特别是对于水，在低分压或低浓度、高温等条件下，吸附量仍然很大。表2-5是各种吸附剂在不同温度下吸水量的比较，可以看出分子筛

表2-5 不同温度下几种吸附剂的吸水量比较(重量%)

吸附剂	温度(°C)						
	25	50	75	100	125	150	250
分子筛	22	21	18.5	15	9	6	3.5
氧化铝	10	6	2.5	<3	<1	~0	
硅胶	22	12	3	<1	~0		

在较高温度下仍能吸附相当数量的水分，而活性氧化铝、硅胶等的吸附能力已基本丧失。分子筛之所以具有高效吸附能力，是由于孔穴或孔道上的分子受到各个方面的孔壁场的作用力(色散力)的迭加，另外由于分子筛的孔穴中含有阳离子，而骨架氧带有负电荷，所以在阳离子周围形成了较强静电场。这样，色散力和静电力的加和造成分子筛具有特别强的吸附能力。也正是因为静电力的作用，对于极性、不饱和的和易极化的分子具有优先的选择吸附作用。

2. 多孔性固体的毛细凝聚和孔径分布的测定

(1) 毛细凝聚与Kelvin方程式

多孔性固体的毛细孔能使吸附质凝聚的原因，可由Kelvin方程式[即式(1-34)]得知

$$r=-\frac{2\sigma \bar{v}_{液}\cos\theta}{RT\ln p_r/p_0}$$

它表明了弯月液面的曲率半径 r 越小，与其所平衡的液体蒸气压 p_r 越小。在蒸气压比较低的情况下，固体表面上就吸附了一层或一层以上的吸附质分子，使吸附剂基本上形成了由吸附质分子铺满表面的毛细孔。当蒸气压大于 p_r，在相应毛细孔的弯月液面上就产生气体的凝聚。在这种情况下，可以假定多孔性固体能被液体吸附质所润湿，因此设 $\theta=0$。式(1-34)写成

$$r_K=-\frac{2\sigma \bar{v}_{液}}{RT\ln p_r/p_0}=-\frac{2\sigma \bar{v}_{液}}{RT\ln x_{液}} \qquad (1\text{-}34a)$$

这时弯月面的曲率半径等于毛细孔的半径，称为 Kelvin 半径，用 r_K表示，以区别于真正的毛细孔半径 r。因为毛细孔壁已经吸附了气体，如图 2-22 所示。若吸附层厚度为 t。则

$$r=r_K+t \qquad (2\text{-}38)$$

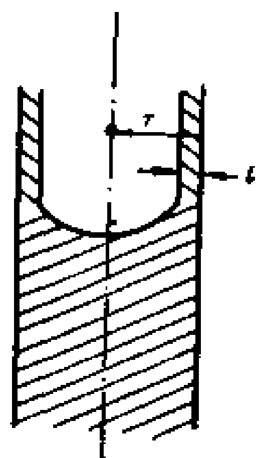


图 2-22 圆柱形孔的气-液平衡

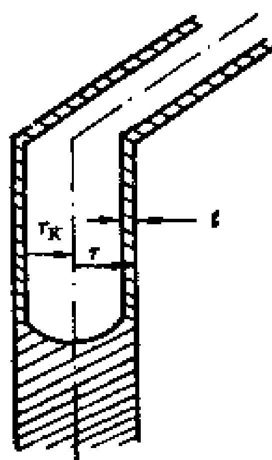


图 2-23 在平行板间的气-液平衡

Kelvin 公式告诉我们，孔半径愈小，能发生凝聚的蒸气压也就愈低。所以，当吸附剂含有一系列各种不同大小的毛细孔时，则随着蒸气压的增加，吸附剂上的毛细孔由小到大就逐步被

凝聚液装满，吸附量就随之增加。

如果液-气平衡是发生在距离为 $2r$ 的两平行板间，气-液界面是一个半径为 r 的圆柱面，如图 2-23 所示。与上述假设相同在 $\theta=0°$时，可以得到

$$r_K = -\frac{\sigma \bar{v}_{液}}{RT \ln x_{柱}} \qquad (1-34b)$$

比较式(1-34a)和式(1-34b)，可以看出，当 r_K 相同时，与圆柱形孔所平衡的相对压力 $x_{球}$(液面是半球面）比平行板孔的 $x_{柱}$（液面为半圆柱面）小。因此，从凝聚气体的能力来看，圆柱形孔比平行板孔要强。

(2) 吸附-脱附等温线的滞后圈

在测定吸附-脱附等温线的实验时，首先逐渐增加吸附质的蒸气压，测得多孔性固体的吸附等温线，然后再逐渐降低蒸气压，测定脱附等温线。实验结果表明在中等或较高的相对压力范围内，吸附与脱附线一般不重合。如图 2-24 所示，图中 $0bce$ 是吸

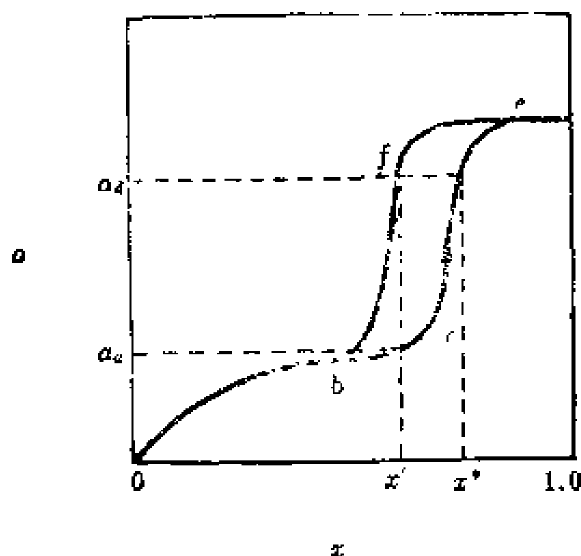


图 2-24 吸附-脱附等温线的滞后圈

附等温线，$ef b0$ 是脱附等温线，在低压部分($0b$ 段）吸附线与脱附线相重合。不重合部分称为滞后圈。在滞后圈内的同样相对压

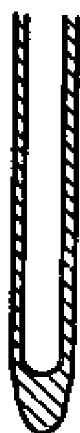
力 x' 下，相应的吸附平衡的吸附量 a_a 小于脱附平衡的吸附量 a_d。而在同样的吸附量下，吸附平衡的相对压力 x'' 要大于脱附平衡的相对压力 x'。

早期测定滞后圈的实验数据往往不重复。认为滞后圈的产生是由于表面上杂质引起的。但是从大量实验结果证实了滞后圈的形成，并不是杂质引起的，而是反映了孔结构的本质。至于测准滞后圈上的吸附量，关键在于要维持恒定的吸附质蒸气压。

实际上吸附剂孔的形状是千姿百态的，由于毛细孔的形状不同，可产生各种形状的滞后圈。目前只能通过各种模型孔来说明滞后圈的形成。例如有一端封闭的柱状孔，有两端开口的柱状孔，有细颈瓶状的孔(墨水瓶状)，有平行板孔(片状孔)以及尖劈状孔等等，如图 2-25 的(*a*)、(*b*)、(*c*)、(*d*)、(*e*)、(*f*)所示。当然还有其他各种形状的孔。从这些模型孔来看，大致可分成下列三种情况讨论。

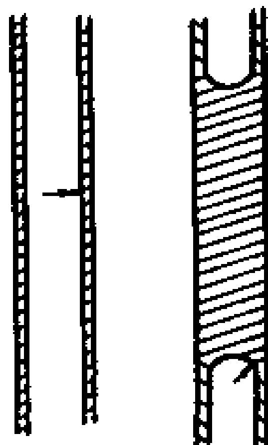
① 如图(*a*)、(*e*)、(*f*)这类一端封闭的孔。在毛细孔中，随着相对压力增加，凝聚过程所形成的弯月面的变化，和随着相对压力减少时，蒸发过程所形成的弯月面变化正好可逆，所以这些情况下吸附与脱附等温线重叠，不产生滞后圈。

凝聚 蒸发

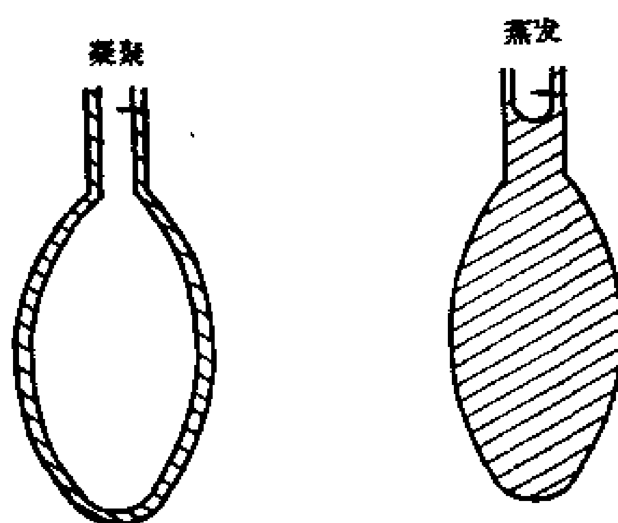


(*a*) 一端封闭的圆柱状孔

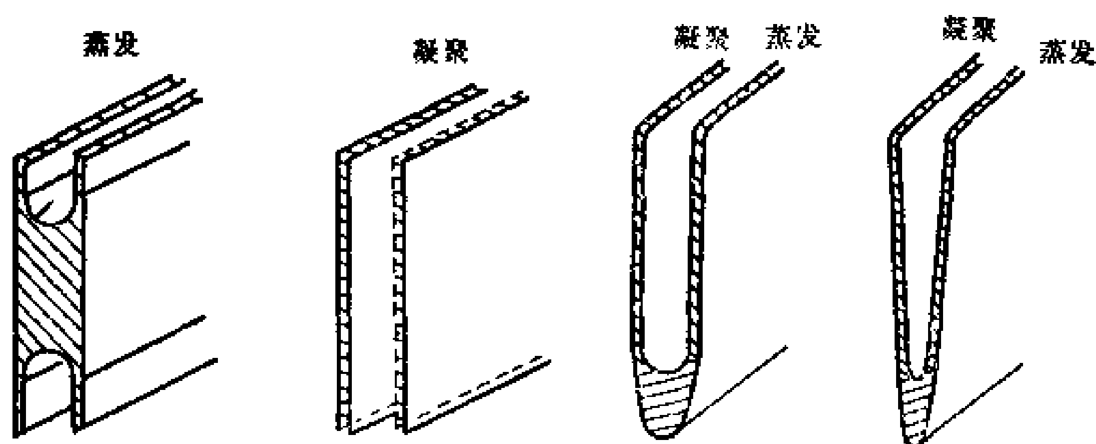
凝聚　蒸发



(*b*) 两端开口的圆柱状孔



(c) 细颈瓶孔



(d) 四边开口平行板孔　　(e) 一边封闭平行板孔　　(f) 尖劈状孔

图 2-25　各种类型的孔

② 如图(b)、(d)这类两端开口的圆孔或平行板孔。如图(b)两端开口圆孔，在吸附时凝聚是发生在圆柱状液面上。根据式(1-20)可以推得凝聚时的相对压力

$$x_{凝}=\exp\left[-\frac{\sigma \tilde{v}_{液}}{RTr_K}\right]$$

而在蒸发时，气-液界面是半球面，根据式(1-34a)的相对压力决定于

$$x_{球}=\exp\left[-\frac{2\sigma\bar{v}_{液}}{RTr_{K}}\right]$$

当以上二式中的 r_K 一样时$x_{柱}^2=x_{球}$，因为 $x<1$，所以总是 $x_{球}<x_{柱}$。这说明对这类同样大小的孔发生凝聚时的相对压力比蒸发时的相对压力大，因而产生吸附与脱附等温线不可逆的滞后圈。同样地，可以理解图(d)的平行板孔在凝聚与蒸发时也会产生滞后圈。

③ 如图(c)的细颈瓶状的孔。凝聚是从瓶底开始，直到凝聚液体装满至瓶颈，而蒸发是从小瓶颈口开始。瓶底凝聚所对应的相对压力比瓶颈蒸发时所对应的相对压力大。因而也形成滞后圈。

现在人们根据这些现象来解释大多数多孔固体的吸附和脱附等温线总有滞后圈的原因。其实，固体的微孔结构远为复杂，不仅决定于构成吸附剂的微粒的形状，而且与它们堆积的方式有关。所以在实际测定中，从实用观点出发，通常都采用柱状孔等效模型来处理的。

(3) 孔径分布的计算

由于多孔性固体的形状很不规则，孔的大小也各不相同，因此通常采用按孔的大小分布来表示，简称为孔径分布。就是用$\frac{dV}{dr}$-r曲线表示，其中V是吸附量，用吸附质的液体密度换算成孔体积。

由吸附等温线计算孔径分布的方法很多，这些方法原则相似，大同小异，这里介绍常用的 Dollimore 方法[注]。此法认为脱附时，除了毛细凝聚液的蒸发量外，还有毛细孔壁多分子层吸附膜的减薄量。也就是说当相对压力降低(或升高)时，吸附量的减少(或增加)并不完全是相应大小毛细孔的蒸发量(或凝聚量)，而是包括

[注] D. Dollimore, G. H. Heal, *J. Appl. Chem.*, 14, (1964), 109。

了更大的毛细孔内多分子层吸附膜的减薄量(或增厚量)。设相对压力由 x_n 降至 x_{n+1} 时,吸附量由 V_n 降至 V_{n+1}。则测定的脱附量为 $\Delta V_n = V_n - V_{n+1}$。实际上 ΔV_n 是由两个部分组成,其一是在 x_n 到 x_{n+1} 相对压力范围内相应的 Kelvin 半径为 r_{K_n} 到 $r_{K_{n-1}}$ 内的毛细管凝聚液的蒸发量 ΔV_c;其二是大于 r_{K_n} 孔内多分子层吸附膜的减薄的脱附量 ΔV_m。即

$$\Delta V_n = \Delta V_c + \Delta V_m \qquad (2-39)$$

图 2-26 是 ΔV_c 和 ΔV_m 的示意图。

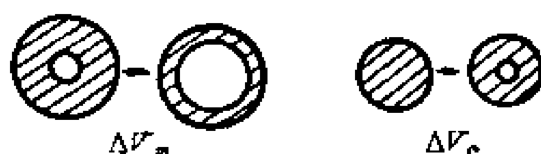


图 2-26 ΔV_c、ΔV_m 的示意图

由式(1-34a)计算得到等效圆柱孔径 r_K 值。用氮气在低温下测定固体吸附量,再求得孔径。在 $-196\,^\circ\mathrm{C}$(77 K)时氮的 $\bar{V}_{液}$ 和 σ 分别为 34.65 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$ 和 8.85×10^{-3} $\mathrm{J \cdot m^{-2}}$。所以

$$r_K = -9.53/\ln x \ (\text{Å}) \qquad (2-40)$$

另一方面,多分子层吸附膜的厚度 t 与 x 有关,根据从无孔固体材料测定结果,所得的经验公式为

$$t = t_m\left(\frac{-5}{\ln x}\right)^{1/3} \qquad (2-41)$$

式中 t_m 为单分子层厚度,对于氮 $t_m = 4.3$ Å。

根据上述公式,可以计算出吸附氮的有关数据,这些数据是指相对压力下的吸附层厚度、Kelvin 半径等。把这些数据列成表 2-6 后,就作为计算孔径分布的基础。

欲求得孔径分布曲线,必需求得孔半径在 r_n 到 r_{n+1} 之间毛细孔的真实体积 ΔV_p。然后由 $\frac{\Delta V_p}{\Delta r}$ 对平均孔半径 r_p 作分布曲线。ΔV_c 是指孔内有多分子层吸附膜时孔的体积,如果多分子层都脱附干净,就是相应的真实体积 ΔV_p。下面将通过 ΔV_m 的分析,进行 ΔV_p、ΔV_c 的求解。如果半径在 r_n 到 $r_n + dr$ 孔内的吸附膜厚度为 t_n,则膜的体积为

表 2-6　毛细管凝聚法测孔分布的标准数据表

相对压力 p/p_0	吸附层厚度 t(Å)	Kelvin 半径 r_K(Å)	孔半径 r(Å)	吸附层厚度差 Δt(Å)	平均孔半径 r_p(Å)
0.894	15.23	84.77	100	—	—
0.881	14.65	75.35	90	0.58	95
0.866	14.01	65.99	80	0.64	85
0.854	13.32	56.68	70	0.69	75
0.818	12.56	47.44	60	0.76	65
0.780	11.69	38.31	50	0.87	55
0.754	11.21	33.79	45	0.48	47.5
0.722	10.69	29.31	40	0.52	42.5
0.682	10.12	24.88	35	0.57	37.5
0.628	9.49	20.51	30	0.63	32.5
0.556	8.78	16.22	25	0.71	27.5
0.538	8.62	15.38	24	0.16	24.5
0.519	8.46	14.54	23	0.16	23.5
0.499	8.30	13.70	22	0.16	22.5
0.477	8.13	12.87	21	0.17	21.5
0.453	7.95	12.05	20	0.18	20.5
0.428	7.77	11.23	19	0.18	19.5
0.401	7.58	10.42	18	0.19	18.5
0.371	7.38	9.62	17	0.20	17.5
0.340	7.17	8.83	16	0.21	16.5
0.306	6.95	8.05	15	0.22	15.5
0.270	6.72	7.28	14	0.23	14.5
0.232	6.48	6.52	13	0.24	13.5
0.192	6.22	5.78	12	0.26	12.5
0.152	5.95	5.05	11	0.27	11.5
0.111	5.66	4.34	10	0.29	10.5
0.074	5.34	3.66	9	0.32	9.5

$$\pi[r^2-(r-t_n)^2]L(r)dr=\pi[2rt_n-t_n^2]L(r)dr$$

式中 $L(r)dr$ 是半径在 r 到 $r+dr$ 孔的长度，$L(r)$为孔的长度对 r 的分布函数。若以 V_m 表示半径大于 r_n 所有孔的吸附膜总体

积，则

$$V_m=\int_{r_n}^{\infty}\pi(2rt_n-t_n^2)L(r)dr$$

$$=t_n\int_{r_n}^{\infty}2\pi rL(r)\,dr-\pi t_n^2\int_{r_n}^{\infty}L(r)dr$$

假定在这个范围内 t_n 与 r 无关。若以 $S_{[\infty-r_n]}$ 表示半径大于 r_n 的所有孔的总面积，即 $S_{[\infty-r_n]}=\int_{r_n}^{\infty}2\pi rL(r)dr$。以 $L_{[\infty-r_n]}$ 表示半径大于 r_n 所有孔的总长度，即 $L_{[\infty-r_n]}=\int_{r_n}^{\infty}L(r)dr$ 那么

$$V_m=t_nS_{[\infty-r_n]}-\pi t_n^2L_{[\infty-r_n]}$$

在指定的某脱附阶段，当相对压力自 x_n 降到 x_{n+1} 时，由于膜厚度 t_n 变化而造成 V_m 的变化率可表示为

$$\frac{dV_m}{dt}=S_{[\infty-r_n]}-2\pi t_nL_{[\infty-r_n]}$$

或

$$\Delta V_m=S_{[\infty-r_n]}\Delta t_n-2\pi t_nL_{[\infty-r_n]}\Delta t_n \tag{2-42}$$

由于在 $S_{[\infty-r_n]}$、$L_{[\infty-r_n]}$ 积分中 $L(r)$ 是未知的，所以无法积分，为此将原积分区 $r_n\to\infty$，按孔径大小分段，分成许多微小区间积分。即

$$S_{[\infty-r_n]}=\int_{r_n}^{r_{n-1}}2\pi rL(r)dr+\int_{r_{n-1}}^{r_{n-2}}2\pi rL(r)dr+\cdots$$

式中每一区间积分都代表某一半径区间内孔的总面积。由于各积分区间划分得很小，因此可以简化成下列各近似式

$$\int_{r_n}^{r_{n-1}}2\pi rL(r)dr\simeq2\pi r'_pL'_p=S'_p$$

式中的 r'_p 是孔径在 r_n 到 r_{n-1} 间的平均孔半径，即

$$r'_p=\frac{r_n+r_{n-1}}{2}$$

L'_p 是该区间的孔长度，S'_p 是相应的孔面积。

同理

$$\int_{r_{n-1}}^{r_{n-2}} 2\pi r L(r) dr \simeq 2\pi r_p'' L_p'' = S_p''$$

式中
$$r_p'' = \frac{r_{n-1}+r_{n-2}}{2}$$

……

上述每一个近似式含义是：用一个半径为 r_p、长度为 L_p 的圆柱孔面积去近似地计算在这个半径区域内所有孔的面积之和，所以面积为

$$S_p = 2\pi r_p L_p \tag{2-43}$$

显然

$$S_{[>r_n]} = \Sigma S_p \tag{2-44}$$

用相同的方法，可以得到

$$L_{[>r_n]} \simeq \Sigma L_p \tag{2-45}$$

将式(2-44)、(2-45)代入式(2-42)，得

$$\Delta V_m = (\Sigma S_p)\Delta t_n - (2\pi t_n \Sigma L_p)\Delta t_n \tag{2-46}$$

至此，我们得到了计算 ΔV_m 公式，其中 S_p 和 L_p 可按下法求算。具有半径为 r_p、长度为 L_p 的圆柱孔的体积为 ΔV_p，即

$$\Delta V_p = \pi r_p^2 L_p \tag{2-47}$$

且

$$S_p = \frac{2\Delta V_p}{r_p} \tag{2-47a}$$

可以看出，如果能求得 ΔV_p，就可以计算得 S_p，再利用式(2-43)就可以计算得 L_p。以下就是要讨论由 ΔV_c 求得 ΔV_p。

假定 ΔV_c 是第 n 个脱附阶段孔径在 r_n 到 r_{n+1} 范围内孔的凝聚液蒸发体积。但孔内壁还遗留多分子层吸附膜。因此根据式(2-47)，同样可以写出

$$\Delta V_c = \pi r_K^2 L_p$$

因为当相对压力从 x_n 降到 x_{n+1}，半径在 r_n 到 r_{n+1} 之间的孔不仅有凝聚液的蒸发，而且大于 r_n 的孔的吸附膜也要脱附减薄。上式中平均 Kelvin 半径 $\bar{r}_K$ 应当用 $\bar{r}_K+\Delta t_n$ 来代替，即

$$\Delta V_c=\pi(\bar{r}_K+\Delta t_n)^2L_p \tag{2-48}$$

式中 Δt_n 表示吸附膜自 t_n 变到 t_{n+1} 的变量。由式 (2-48) 和式 (2-47) 得

$$\frac{\Delta V_{p_n}}{\Delta V_c}=r_{p_n}^2/(\bar{r}_K+\Delta t_n)^2 \tag{2-49a}$$

令

$$R_n=r_{p_n}^2/(\bar{r}_K+\Delta t_n)^2 \tag{2-49b}$$

所以

$$\Delta V_{p_n}=R_n\cdot\Delta V_c \tag{2-49}$$

将式(2-42)代入式(2-39)，并用式(2-44)、(2-45)的关系得

$$\Delta V_c=\Delta V_n-\Delta t_n\Sigma S_p+\Delta t_n\cdot 2\pi t_n\Sigma L_p \tag{2-50a}$$

所以，从式(2-49)得

$$\Delta V_{p_n}=R_n(\Delta V_n-\Delta t_n\Sigma S_p+\Delta t_n\cdot 2\pi t_n\Sigma L_p) \tag{2-50}$$

这是计算孔径分布的主要方程式。其中各个脱附阶段的脱附量 ΔV_n 由实验测定，而 t_n、Δt_n 和 R_n 可以根据表 2-6 查得，或计算得到。但是要先求出 ΣS_p 和 ΣL_p 后才能求得 ΔV_{p_n}。这样乍看起来似乎有困难。但仔细分析一下，这个问题可以由第一脱附阶段的特殊情况来解决。因为第一脱附阶段相对压力从 x_1 降到 x_2 时，只有最大半径的孔 r_1 到 r_2 内凝聚液的蒸发量，基本上没有更大的孔内吸附膜的减薄脱附量。即式(2-50)中 $\Delta t_1=0$，所以

$$\Delta V_{p_1}=R_1\Delta V_1 \tag{2-51a}$$

因此，可以根据式(2-47a)求 S_{p_1}，并由式(2-43)求 L_{p_1}。有了以上数据，就可以进一步求得第二脱附阶段相对压力由 x_2 降到 x_3 时，孔半径在 r_2 到 r_3 的真实孔体积

$$\Delta V_{p_2}=R_2[\Delta V_2-\Delta t_2 S_{p_1}+\Delta t_2 2\pi t_2 L_{p_1}] \qquad (2\text{-}51b)$$

同理，通过叠代办法可以求得各脱附阶段的 ΔV_{p_n}

$$\Delta V_{p_3}=R_3[\Delta V_3-\Delta t_3(S_{p_1}+S_{p_2})+\Delta t_3 2\pi t_3(L_{p_1}+L_{p_2})] \qquad (2\text{-}51c)$$

……

式(2-50)是求 ΔV_p 的最终公式，从两个相邻的孔半径 r 求差值得 Δr，最后求出$\Delta V_p/\Delta r$，并对各阶段的平均孔径 r_p 作图，得到孔径的微分分布曲线。见图 2-27。

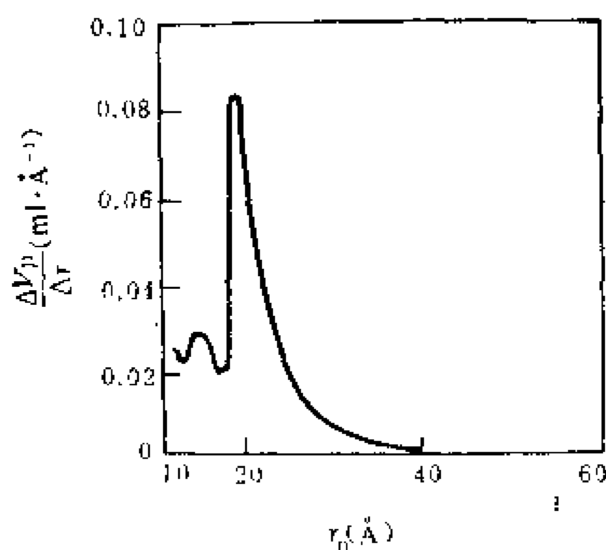


图 2-27　硅胶孔径分布曲线

用具体实例来说明孔径分布的计算。有某种硅胶，在−196°C下吸附氮，所得实验结果，见表 2-7。在不同相对压力 p/p_0 下，得脱附线上的吸附量 $V_{吸}$（标准状态），应把吸附量换算成液体体积

$$V_{液}=V_{吸}\times\frac{\tilde{v}_{液}}{22400}=0.001555V_{吸} \qquad (2\text{-}52)$$

我们认定 $V_{液}$ 就是孔体积。再把每一脱附阶段相邻的 $V_{液}$值相减就可以得到 ΔV。

为了计算方便，把(2-50)式中的各项分开计算，令

$$A_n = \Delta t_n \Sigma S_p \tag{2-53}$$

$$B_n = U_n \Sigma 2\pi L_p \tag{2-54}$$

$$U_n = t_n \cdot \Delta t_n \tag{2-55}$$

在计算孔径分布的表格中，列有U、A、B各项，因此式(2-50)变成

$$\Delta V_{p_n} = R_n(\Delta V_n - A_n + B_n) \tag{2-56}$$

式(2-50)与式(2-56)稍有不同，是将t_n改成$\bar{t}_n$

$$\bar{t}_n = \frac{(t_n + t_{n+1})}{2} \tag{2-57}$$

在表2-7中所测定的N_2在硅胶上数据，按上述各式计算，所得各项数据，列入表内。

从表2-7中可以看出，脱附是从第五行才开始，所以第四行到第五行是第一脱附阶段，第五到第六项是第二脱附阶段，……一直到二十五行的$\Sigma\Delta V_p$数据，正好和未脱附的$V_{脱}=0.5240$数据一样。再继续往下算就超过了0.5240，显然是不合理的，因为$V_{脱}$的第一个值就代表所有孔的总体积。

从以上方法得到ΔV_p，再与相应的Δr比，则得$\Delta V_p/\Delta r$，再以$\Delta V_p/\Delta r$对r_p作图，得孔的微分分布曲线，见图2-27。

目前，测定吸附等温线是很费时的，孔径计算也很繁琐，而且用上述方法计算孔径也仅仅是柱状模型的等效孔径，同时也以脱附线为依据。所有这些理论上的假设与实际情况总还有偏离，因此用各种方法得到的孔径分布只有一定的相对可信度。这些都是目前所有孔径分布计算存在的共同问题。

用吸附法测定固体孔径分布的最适宜范围，大约在几百Å以下，在一百Å以上采用压汞法测定比较方便。有些孔的半径在十几Å以下，称为微孔。微孔的吸附情况既不是毛细孔凝聚，也不是多分子层吸附，而是毛细孔填充，就是吸附质分子在微孔中作

表 2-7　硅胶试样的

p/p_0	$V_{吸附}$ ml(STP)	$V_{液}$ ml	ΔV ml	Δt Å	U $Å^2$	A ml$\times 10^{-4}$	B ml$\times 10^{-4}$	$\Delta V-(A+B)$ ml
0.894	337	0.5240	0	—	—	—	—	—
0.881	337	0.5240	0	0.58	8.67	—	—	—
0.866	337	0.5240	0	0.64	9.17	—	—	—
0.854	337	0.5240	0	0.69	9.43	—	—	—
0.818	336	0.5225	0.0015	0.76	9.83	—	—	0.0015
0.780	335	0.5209	0.0016	0.87	10.55	0.6	0.1	0.0015
0.754	334.5	0.5201	0.0008	0.48	5.50	0.7	0.1	0.0007
0.722	334	0.5194	0.0007	0.52	5.69	1.0	1.2	0.0006
0.682	332	0.5163	0.0031	0.57	5.93	1.4	0.3	0.0030
0.628	328	0.5100	0.0063	0.63	6.18	3.4	0.7	0.0060
0.556	314	0.4883	0.0217	0.71	6.49	11.0	2.8	0.0209
0.538	310	0.4821	0.0062	0.16	1.39	7.5	2.2	0.0057
0.519	304	0.4727	0.0094	0.16	1.37	9.3	2.8	0.0087
0.499	298	0.4634	0.0093	0.16	1.34	12.1	3.7	0.0085
0.477	290	0.4510	0.0124	0.17	1.40	16.1	5.1	0.0113
0.453	278	0.4323	0.0187	0.18	1.45	21.9	7.1	0.0172
0.428	264	0.4105	0.0218	0.18	1.41	29.8	9.9	0.0198
0.401	242	0.3763	0.0342	0.19	1.46	42.0	14.4	0.0314
0.371	231	0.3592	0.0171	0.20	1.50	63.3	22.5	0.0130
0.340	225	0.3499	0.0093	0.21	1.53	75.6	26.8	0.0044
0.306	218	0.3390	0.0109	0.22	1.55	82.8	28.7	0.0055
0.270	208	0.3234	0.0156	0.23	1.57	91.8	31.3	0.0096
0.232	198	0.3079	0.0155	0.24	1.58	106.5	36.4	0.0085
0.192	189	0.2939	0.0140	0.26	1.65	127.0	43.5	0.0056
0.152	179	0.2783	0.0156	0.27	1.64	141.5	49.5	0.0064
0.111	166	0.2581	0.0202	0.29	1.68	—	—	—
0.074	154	0.2395	0.0186	0.32	1.76	—	—	—
0.042	—	—	—	0.34	1.76	—	—	—
0.018	—	—	—	0.38	1.83	—	—	—

孔径分布的计算

R_n	ΔV_p ml	$\Sigma\Delta V_p$ ml	S_p m^2	ΣS_p m^2	$2\pi L_p$ $cm\times10^{12}$	$\Sigma 2\pi L_p$ $cm\times10^{12}$	$\bar{r}_p$ Å	$\Delta V_p/\Delta r$ ml/Å
—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.388	0	—	—	—	—	—	95	—
1.421	0	—	—	—	—	—	85	—
1.462	0	—	—	—	—	—	75	—
1.514	0.0023	0.0023	0.71	0.71	0.011	0.011	65	0.0002
1.580	0.0023	0.0046	0.71	1.42	0.011	0.022	55	0.0005
1.691	0.0012	0.0058	0.51	1.93	0.011	0.033	47.5	0.0012
1.756	0.0010	0.0068	0.47	2.40	0.011	0.044	42.5	0.0014
1.837	0.0055	0.0123	2.93	5.33	0.078	0.122	37.5	0.0025
1.941	0.0166	0.0289	10.22	15.55	0.314	0.436	32.5	0.0058
2.077	0.0434	0.0723	31.56	47.11	1.147	1.583	27.5	0.0087
2.356	0.0134	0.0857	10.94	58.05	0.447	2.030	24.5	0.0134
2.416	0.0210	0.1067	17.87	75.92	0.760	2.790	23.5	0.0210
2.483	0.0211	0.1278	18.76	94.68	0.834	3.624	22.5	0.0211
2.551	0.0288	0.1566	26.71	121.47	1.246	4.870	21.5	0.0288
2.630	0.0452	0.2018	44.10	165.57	2.151	7.021	20.5	0.0452
2.722	0.0539	0.2557	55.28	220.85	2.835	9.856	19.5	0.0539
2.818	0.0885	0.3442	95.68	316.53	5.172	15.028	18.5	0.0885
2.932	0.0381	0.3823	43.54	360.07	2.488	17.516	17.5	0.0381
3.055	0.0134	0.3957	16.24	376.31	0.984	18.500	16.5	0.0134
3.203	0.0176	0.4133	22.71	399.02	1.465	19.965	15.5	0.0176
3.369	0.0323	0.4456	44.55	443.57	3.072	23.037	14.5	0.0323
3.575	0.0304	0.4760	45.04	488.61	3.336	26.373	13.5	0.0304
3.803	0.0213	0.4973	34.08	522.69	2.726	29.099	12.5	0.0213
4.084	0.0207	0.5240	46.43	569.12	—	—	11.5	0.0267
4.427	—	—	—	—	—	—	10.5	—
4.836	—	—	—	—	—	—	9.5	—
5.364	—	—	—	—	—	—	8.5	—
5.968	—	—	—	—	—	—	7.5	—

有限层吸附，所以吸附等温线不产生滞后圈。测定孔径分布应当选用其他方法。1968 年 Brunauer 提出微孔结构分析法，简称MP法[注1]，是目前较常用的微孔结构分析的方法之一。

(4) 压汞法测定孔径分布原理

由于汞对固体表面不润湿，表面张力阻碍汞进入固体的毛细孔内。但是通过加压可以克服毛细孔的阻力，把汞压入毛细孔。毛细孔阻力和外压之间关系[即式(1-24)]为

$$p=-\frac{2\sigma\cos\theta}{r}$$

此式表示在一定外压 p 下，汞被压入等效半径为 r 的毛细孔。所以是压汞法的基本方程式。因为固体与汞的接触角 θ 都大于 90°，所以式(1-24)前加了负号。水银表面张力为 480 $dyn\cdot cm^{-1}$，一般 $\theta\simeq 140°$。在式(1-24)中，对不同固体 $2\sigma\cos\theta$ 值变化不大，为方便计直接取 75000，对最终结果不会造成太大误差。则式(1-24)可简化为

$$r=\frac{75000}{p} \tag{1-24a}$$

式中 r、p 的单位分别为 Å 和 $kg\cdot cm^2$。

实验是在一个特制的汞孔度计中进行[注2]，它包括样品管和可抽真空的特殊形状的玻璃管，图2-28是孔度计的样品管示意图，其上部是一支内径约为 2～3 mm 的毛细管，内装一条拉直了的 U 形白金丝。毛细管下端是样品管瓶。当样品装好后，将样品管放入特殊形状的玻璃管中，把系统抽真空后，转动汞孔度计，使样品管口浸没在汞中。然后放入气体加压，使汞压入样品的毛细孔内，被压到孔内的汞体积可以由露出汞面的铂丝电阻变化求出。

[注1] R. S. Mikhnil, S. Brunauer, E. E. Bodor, *J. colloid and Interface Sci.*, 26(1968)45.

[注2] 钱树安，化学通报 11，(1959)33。

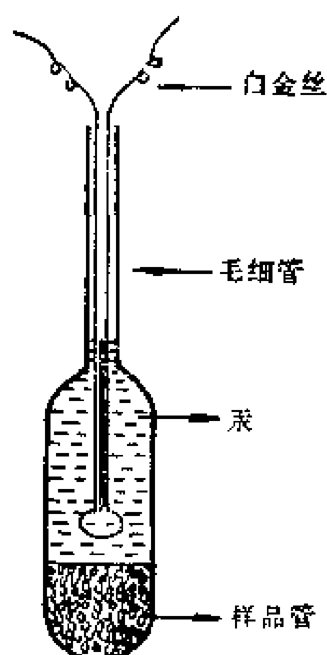


图 2-28 汞孔度计中的样品管示意图

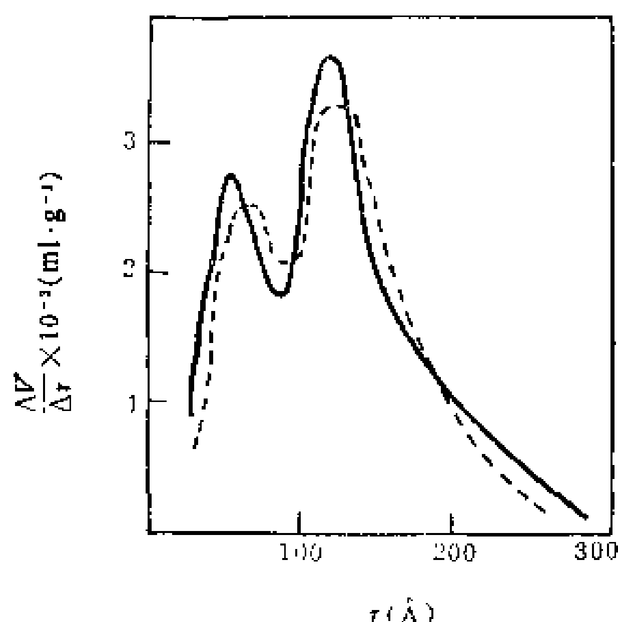


图 2-29 用吸附法(实线)和压汞法(虚线)测定活性炭孔径分布图

以$\frac{dV}{dr}=V(r)$表示孔径分布函数。而孔体积(V)是随压力而改变的。所以

$$V(r)=\frac{dV}{dp}\cdot\frac{dp}{dr}$$

根据式(1-24a)可以得到

$$V(r)=\frac{p}{r}\frac{dV}{dp}=\frac{p^2}{75000}\frac{dV}{dp} \qquad (1\text{-}24b)$$

用实验测得 V-p 曲线，即压入孔内的汞体积对压力的曲线。由 V-p曲线求$\frac{dV}{dp}$值。将 p 和$\frac{dV}{dp}$值代入上式即可求得 $V(r)$。用 $V(r)$对 r 作图，就是孔径分布曲线，当外压加到 700 $kg\cdot cm^{-2}$ 时，可测孔径≥100Å 以上孔的分布。孔径小于 100Å 的孔分布，用毛细管凝聚法比较合适。图 2-29 是比较汞压法与吸附法测得的孔径分布，可以说两者基本上相似。图中实线是活性炭吸附 N_2，用 Dollimore 方法计算的，虚线是用压汞法测定的。

§2-9 化学吸附与催化作用

化学吸附与物理吸附的根本区别，在于前者是吸附质粒子与吸附剂表面之间形成化学吸附键，构成表面络合物；这种吸附键的强度与一般化学键差不多。

在多相催化过程中，催化剂表面的化学吸附是个关键步骤。因此化学吸附和催化作用，往往是紧密联系在一起的研究课题。过去研究化学吸附是为了搞清楚催化机理；近年来，随着超高真空技术的发展，以及各种波谱和衍射技术的联用，尤其是低能电子衍射技术(LEED)的出现，使得化学吸附的研究进入了分子水平。例如：在Ni的(110)面上氧是以氧原子排成(2:1)网格的化学吸附；而一氧化碳以CO分子排成(1:1)网格的化学吸附。因而，目前化学吸附的研究工作不但加深对催化过程的了解，而且已发展成为表面化学的独立的新领域。以下将通过吸附位能图和吸附态的简要讨论，来阐明化学吸附和催化作用的一般原理。

1. 吸附位能图

化学吸附与化学反应相似，参加反应的分子或原子要具有一定的活化能才能被吸附。催化剂对反应分子的化学吸附所起的催化作用，往往是表现在改变反应机理和降低活化能。这可以通过吸附位能图得到说明。图2-30是氢在镍表面上的化学吸附和物理吸附的位能曲线。图的纵坐标是位能，横坐标是与镍表面的距离r，以Å为单位。其中$p'ap$线为物理吸附曲线，它表明氢分子向镍表面靠近时，位能与距离之间的变化规律。体系位能的零点选在氢距镍表面无穷远的能态。当H_2向镍表面靠近时，以吸引力为主，位能沿着$p'a$而降低；到达a点时位能最低，这时氢与镍表面靠范德华引力结合。如果越过a点使氢继续向镍表面靠近，则位能沿ap线反而升高，这主要是由于氢与镍之间原子核正电排斥

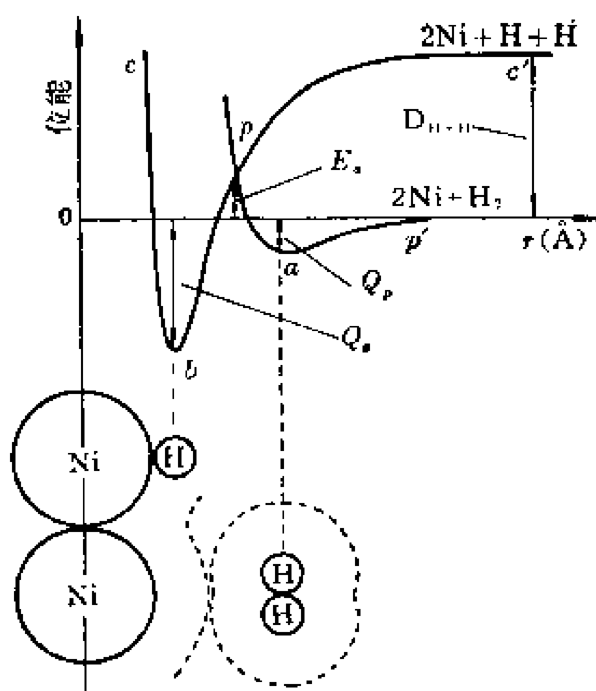


图 2-30　物理吸附和化学吸附的位能曲线图

力增大的结果。在 a 点上形成氢分子在镍表面上的物理吸附；相应于零点状态，物理吸附放的热是 Q_p。Q_p 的大小与吸附质的液化热差不多，温度稍高就容易脱附。在 a 点，氢分子与镍表面的距离约 3.2 Å，这相当于镍原子的范德华半径 2.05 Å 和氢分子的范德华半径 1.5 Å 之和，如图 2-30 所示。

曲线 $c'pbc$ 表示氢原子在镍表面上的化学吸附位能变化曲线。氢分子离解成氢原子时需要离解能 D_{H-H}，所以在曲线的起点 c' 处，体系的位能比零点能高 D_{H-H}。当氢原子逐渐靠近镍表面时，体系的位能沿 c' 线经最低点 b；然后又随距离的减少，而急剧上升，这也是由于原子核之间的正电排斥作用。在 b 点形成稳定体系，这时氢原子与镍表面原子形成化学吸附键。它们之间距离为 1.6 Å，等于氢原子半径和镍原子半径之和。

把物理吸附曲线 $p'ap$ 和化学吸附曲线 $c'pbc$ 结合起来考虑，它

们相交于 p 点。由于在常态下，氢是分子状态。从位能图上可以看到，从 $2Ni+H_2$ 的始态到形成化学吸附的终态，要放出化学吸附热 Q_c，在此过程中体系的位能是沿着 $p'apbc$ 曲线变化，这表明氢从分子状态到化学吸附态，要经过一个中间态 p，这时使氢分子离解成两个氢原子需要活化能 E_a，与离解能 D_{H-H} 相比较，说明了氢分子的离解在有镍表面存在下，只需要能量 E_a，比没有镍催化剂存在时所需要的 D_{H-H} 要小得多。由此可见，催化剂明显地起了降低离解能的作用。也就是说，相当于降低了氢分子离解成氢原子这一步反应的活化能。

2. 吸附态

众所周知，在催化剂表面上有活性的部分才能进行化学吸附。吸附中心一般是原子、离子等，通常称为活性中心。表面上的活性中心，往往只占表面的一小部分，而且各个活性中心的活性不一定相同。吸附粒子与吸附中心之间形成化学吸附键，构成各种吸附态络合物；有时吸附质被吸附以后，可以产生一种以上的吸附态。近年来通过各种波谱、色谱等实验方法，可以证实各种吸附态的存在。例如：氢在铂上的吸附有四种吸附态，如图 2-31 所示。两种属于分子吸附，另外两种属于原子吸附。

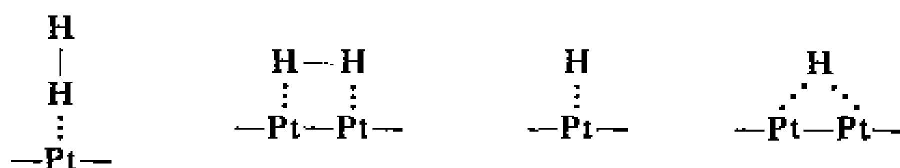


图 2-31　氢在铂上的四种吸附态

可以看出，吸附粒子（被吸附的分子、原子、离子或基团）与催化剂表面的单个吸附中心或多个吸附中心成键。而且形成吸附态时，吸附粒子与表面吸附中心，可以形成共价键、配位键或离子键等。但在形成不同吸附态时，由于所产生的化学吸附键的类型及其强度不同，所以吸附活化能和吸附热也随之而异。因此测定吸

附活化能和吸附热，有助于判别吸附态。但是由于化学吸附的情况很复杂，至今尚难于从理论上对化学吸附键加以严格处理。

§2-10 固体自溶液中吸附

固体自溶液中的吸附是最常遇见的吸附现象之一。但是，这一类的吸附规律比较复杂，主要是由于溶液中除了溶质外还有溶剂。因此，固体自溶液中的吸附理论不像气体吸附理论那样完整，至今仍处于初始阶段。固体对气体的吸附，主要由于固体表面与气体分子的相互作用的强弱来决定。但是固体自溶液中的吸附，至少要考虑三种作用力：即在界面层上固体与溶质之间的作用力和固体与溶剂之间的作用力，以及在溶液中溶质与溶剂之间的作用力。将固体放入溶液后形成的固液界面上，总是被溶质和溶剂的两种分子所占满；换句话说，溶液中的吸附是溶质和溶剂分子争夺表面的净结果。若表面上的溶质浓度比溶液内部的大，就是正吸附；若表面上的溶质浓度比溶液内部的小，就是负吸附。显然，当溶质是正吸附时，溶剂就是负吸附；同样地，溶质是负吸附时，溶剂就是正吸附。

从吸附速度来看，溶液中的吸附速度一般比气体吸附速度要慢得多。这是由于吸附质在溶液中的扩散速度要比在气体中的慢；在溶液中，固体表面有一层溶液膜，溶质必须透过这层膜，才能被固体所吸附。再加上孔的因素，就更减慢了吸附速度。例如：用小孔的活性炭吸附水溶液中的有机酸，甚至几百小时之后，仍未达到平衡。研究固体自溶液中的吸附规律，除了可以帮助解决吸附剂对各种物质的吸附能力及影响因素外，还对固体界面的润湿、渗透和铺展等有关问题，都具有指导意义。

溶液中的吸附，虽然比气体吸附复杂，但测定吸附量的实验方法却比较简单。因为只要将一定量的固体放入一定量的已知浓度

的溶液中，不断振荡，以缩短扩散时间；当达到吸附平衡后，测定溶液的浓度；从浓度的变化就可以计算每克固体吸附了多少溶质。设 c_0 和 c 分别表示吸附前后溶液的浓度，V 是溶液的体积，m 是吸附剂的重量，则溶质的吸附量是

$$a=\frac{x}{m}=\frac{(c_0-c)}{m}V \tag{2-58}$$

$\frac{x}{m}$ 的单位是每克吸附剂上的溶质摩尔数。必须注意，这种计算并没有考虑到溶剂的吸附，通常称为表观吸附量。

固体自溶液中吸附，通常分成非电解质溶液中的吸附和电解质溶液中的吸附两大类。前者又可分为稀溶液和浓溶液两种。在电解质溶液中的吸附，主要是在固体表面上的双电层的变化和形成、或离子交换吸附。

1. 稀溶液中的吸附

固体自非电解质稀溶液中的吸附，常见的吸附等温线有三种类型：一种是单分子层吸附等温线，见图 2-32；一种是指数型的吸附等温线，见图 2-33；还有一种是多分子层吸附等温线，见图 2-34。从曲线的表观形状来看，大多数与气体吸附的规律很相似。

稀溶液中的吸附等温线，很多可以用 Langmuir 吸附式来描述。但是自溶液中吸附的 Langmuir 吸附模型假设与气体吸附有所不同。在溶液中，固体表面上的吸附位，对溶质和溶剂分子都有吸附力，只是程度可能不同；而且吸附作用力仅限于固体表面的吸附位与被吸附的溶质或溶剂分子间的作用力，而被吸附溶质分子间相互作用一般较小，所以可以看作是单分子层吸附，并认为这吸附层是二维空间的理想溶液。例如 SiO_2、TiO_2 等自苯中吸附硬脂酸，糖炭自水中吸附苯胺、丁醇、戊醇等，均属于这一类型吸附，如图 2-32所示。这一类吸附规律可以用如下方程式描述

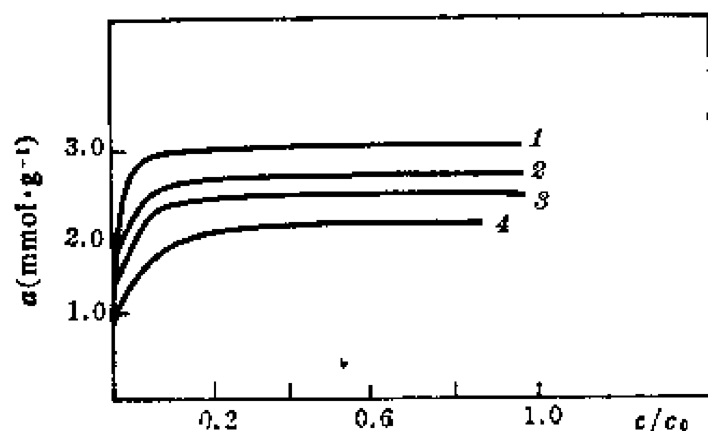


图 2-32　糖炭自水中吸附苯胺等的吸附等温线
1-苯胺、酚；　2—丁醇；
3-戊醇；　4—己酸

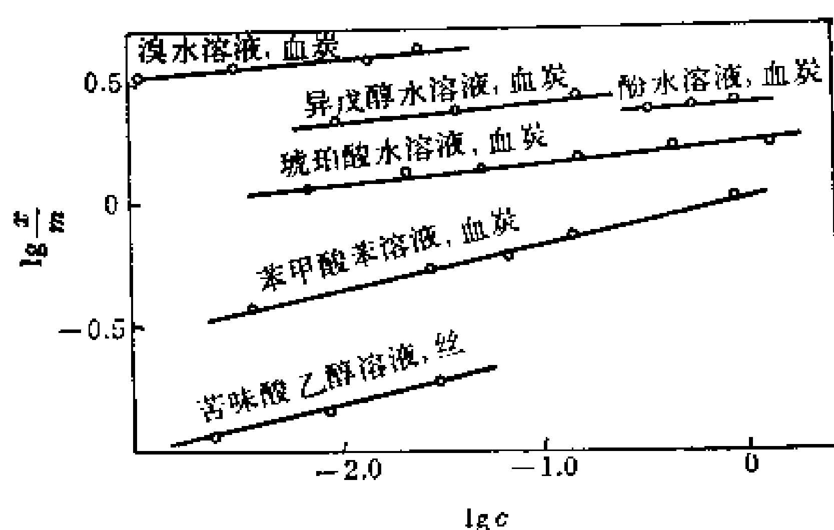


图 2-33　按 Freundlich 公式绘制的吸附等温线

$$\left(\frac{x}{m}\right)=\frac{\left(\frac{x}{m}\right)_m bc}{1+bc} \tag{2-59}$$

式中 c 是吸附平衡时溶液的浓度，$\left(\frac{x}{m}\right)_m$ 可近似地看成是单分子层的饱和吸附量，b 是与溶质和溶剂的吸附热有关的常数。

有些固体自溶液中的吸附等温线，与气体吸附的等温线相似，如图2-14的曲线形状。例如：活性炭自水中吸附脂肪酸、醇；血炭自水中吸附溴、酚、琥珀酸等均属于这一类型的吸附，可以用 Freundlich 吸附方程式来描述

$$\frac{x}{m}=Kc^{\frac{1}{n}} \qquad (2\text{-}60)$$

此式是经验公式，所以 K、n 都是经验常数，c 是溶液的浓度，$\frac{x}{m}$为吸附量。如果对式(2-60)取对数，得到

$$\lg\left(\frac{x}{m}\right)=\lg K+\frac{1}{n}\lg c \qquad (2\text{-}61)$$

以 $\lg\left(\frac{x}{m}\right)$对 $\lg c$ 作图，得到如图 2-33 所示。从直线的截距和斜率，可以求出常数 K 和 n 值。在实践中，就是用$\lg\left(\frac{x}{m}\right)$对 $\lg c$ 作图是否直线，以检验是否符合 Freundlich 吸附。

大多数的稀溶液吸附体系，基本上都可以用 Langmuir 或 Freundlich 吸附式来描述；但是还有一些自溶液中的吸附等温线呈

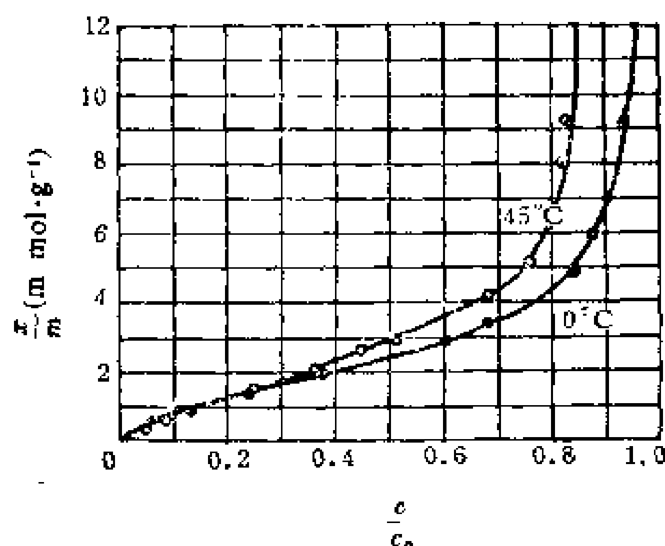


图 2-34　硅胶在己醇溶液中吸附水的吸附等温线

S型。例如：炭自水溶液中吸附含碳数在四个以上的脂肪酸或脂肪醇时，它们的吸附等温线就具有多分子层吸附的基本特征，就是当接近于饱和浓度时，吸附量显著地增加。如图 2-34 所示的硅胶自己醇溶液中吸附水的吸附等温线。当 c/c_0 在 0.8 以上时，吸附量急剧地增加。相对浓度 c/c_0，相当于固体对气体吸附的 p/p_0。这一类型的吸附等温线常常用类似于 BET 的公式表示之。但要注意，在多分子层中，同样存在有溶质和溶剂两组分的吸附，不能完全排除溶剂分子的存在。

2. 自溶液中吸附测定固体的比表面

根据上述自溶液中吸附可以测定$\left(\frac{x}{m}\right)_m$值，如果知道了溶质分子的截面积 σ^0，那么就可以估计吸附剂的比表面 S。根据(2-16a)式改成下式

$$S=\left(\frac{x}{m}\right)_m N_A\sigma^0 \tag{2-16b}$$

因此，从溶液吸附，通过测定单分子层饱和吸附量$\left(\frac{x}{m}\right)_m$，也能提供一种测定固体比表面的简便方法。

通常测定比表面所采用的吸附质有两类：一类是脂肪酸，另一类是染料。脂肪酸分子在大多数情况下是紧密排列，而且垂直地吸附在固体表面上，这时 $\sigma^0=20.5\text{Å}^2$。估计脂肪酸分子与固体表面形成氢键，或与含氧表面生成盐的化学吸附。所以一般采用极性溶剂比较好，这样可以避免多分子层吸附。但是，有时也发现采用 σ^0 为 20.5Å^2 时所计算得比表面值比用气体吸附测定的偏低，这与固体表面状态有关，可能是由于固体表面的晶格决定了脂肪酸分子的吸附排列比较松，或者像硬脂酸分子是平躺在半石墨化的炭上。有时也会出现偏高，很可能是出现多分子层吸附的缘故。

用染料作吸附质时，采用比色法来测定则更为方便；但也存在

染料分子在固体表面上吸附的截面积不易确定的问题。例如：亚甲基蓝分子的实际截面积为175Å^2，可是在半石墨化的炭上，它的截面积是197 Å^2，而在具有氧化表面的炭(Spheron)上，则是105Å^2。而且染料分子比较大，所以筛吸作用的影响很大。此外，还有用甲基红苯溶液测定硅胶的比表面。有时也采用对位硝基苯酚、苯酚、碘等作为吸附质。

因此，利用溶液吸附测定比表面都必须注意尽量减少系统误差。所以对某一类吸附剂都规定有标准测定方法，以便与同类吸附剂的比表面进行比较。更合理的是采用参比方法，先用一个已知比表面的吸附剂(由气体吸附法测定)来确定溶液中吸附质的σ^0值，然后用它来计算同类吸附剂的比表面。但必须注意，即使是在吸附达到了饱和的情况下，吸附层中也仍然有相当数量的溶剂分子。而上述方法只按溶质分子盖满固体表面成单分子层来计算比表面，所以结果往往偏低。但是方法简便，若只要求相对值来比较比表面的大小，仍有实用价值。

3. 自浓溶液中的吸附

上述稀溶液吸附的基本特点是在吸附过程中，溶剂的活度基本不变。在浓溶液中若为A、B二元溶液，A、B可以按任何比例互溶。我们所研究的浓度范围，可以从纯液体A到纯液体B。在这样浓溶液的体系中，溶质和溶剂的概念是相对的；所以只指明讨论任意一个组分的规律就可以。因为吸附剂既吸附溶剂又吸附溶质，在稀溶液中吸附可用式(2-58)来表示吸附量。但是在浓溶液中吸附就不能用式(2-58)来表示吸附量。因此，在浓溶液里用表观吸附量n_2^s来表示比较恰当，具体表示为

$$n_2^s = n_0 \Delta N_2^{液} \qquad (2-62)$$

式中上标s表示表面相，n_2^s为每克吸附剂表面吸附层中组分2的摩尔数。n_0是与每克吸附剂相应的体系中各组分总的摩尔数。$\Delta N_2^{液}$

是吸附剂达到平衡前后，溶液中溶质摩尔分数的变化。由于在浓溶液中，溶液的密度随组成而变。所以用摩尔分数较为方便。式(2-62)是实验测定吸附量的依据，它表示表观吸附量，而不是被吸附组分在表面层的实际摩尔数。以下将证明表观吸附量与表面过剩的关系。

如规定 Gibbs 分界面放在固体表面，设固体表面不会溶解，根据表面过剩量的定义，组分 2 的表面过剩量 Γ_2^s 可表示为

$$\Gamma_2^s=\frac{n^s(N_2^s-N_2^{液})}{A} \tag{2-63}$$

式中 n^s 表示每克吸附剂的吸附层上各组分的总摩尔数，N_2^s、$N_2^{液}$分别表示到达平衡时组分 2 在吸附层中和在溶液中的摩尔分数， A 是吸附剂的比表面。上式还可表示为

$$\Gamma_2^s=\frac{n^s(n_2^s/n^s-n_2^{液}/n^{液})}{A} \tag{2-64}$$

式中 n_2^s、$n_2^{液}$ 是对应每克吸附剂组分 2 在吸附层和在溶液中的摩尔数，$n^{液}$ 为对应每克吸附剂溶液中各组分的总摩尔数。因为：$n_2^s+n_2^{液}=n_2^0$ 是体系中组分 2 的总摩尔数；$n^s+n^{液}=n_0$ 是体系各组分的总摩尔数，将其代入式(2-64)，得

$$\Gamma_2^s=\frac{n_0(N_2^0-N_2^{液})}{A}=\frac{n_0\Delta N_2^{液}}{A} \tag{2-65}$$

式中 N_2^0 是吸附前溶液中组分 2 的摩尔分数。比较式(2-65)与式(2-62)，可以知道表观吸附量除以比表面就是表面过剩量。由于 $N_1^{液}+N_2^{液}=1$ 和 $n^s=n_1^s+n_2^s$，将这些关系代入式(2-64)，还可以得到

$$\Gamma_2^s=\frac{n_0\Delta N_2^{液}}{A}=\frac{(n_2^sN_1^{液}-n_1^sN_2^{液})}{A} \tag{2-66}$$

由式(2-66)可以看到，只有当溶液很稀时，$N_2^{液}\to 0$ 和 $N_1^{液}\simeq 1$ 的情况下，$n_2^s=\Gamma_2^sA$ 才是组分 2 在一克吸附剂表面层上的吸附量。用

Γ_2^s 对 $N_2^{液}$ 作图，所得曲线称为组成吸附等温线。图 2-35 是半石墨化活性炭自苯-正己烷二元溶液中吸附苯的组成吸附等温线。开始时，吸附量随着苯的浓度增加而增加，达到最高点后，吸附量又随之而降低。另一方面，随着温度的降低，半石墨化活性炭对苯的

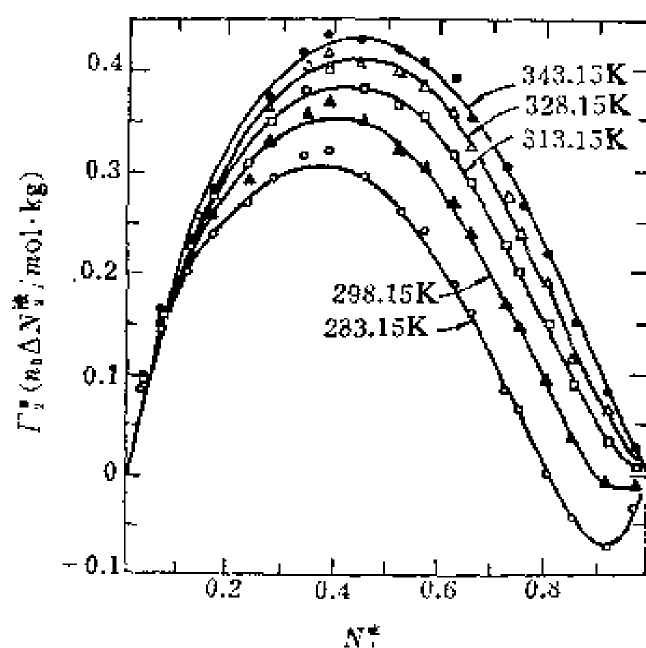


图 2-35 苯-正己烷在半石墨化炭上的组成吸附等温线

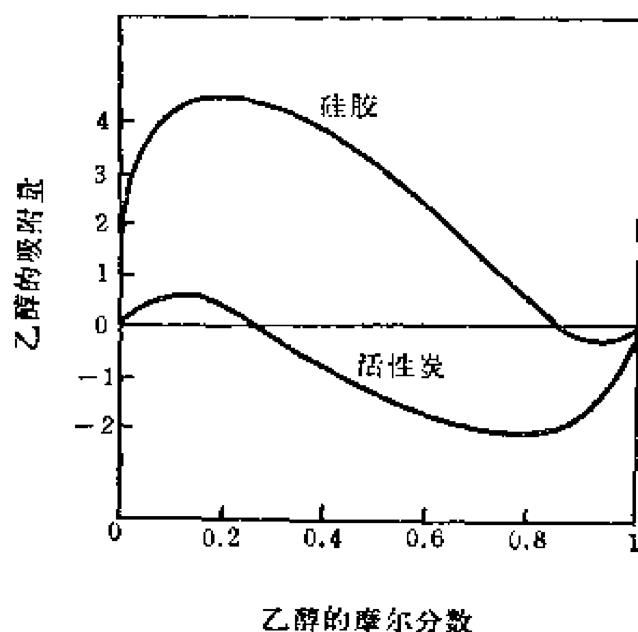


图 2-36 硅胶和活性炭自乙醇-苯溶液中吸附乙醇的等温线

吸附量逐渐减少。因此，在温度较低的情况下，当苯的浓度比较大时，出现负吸附。

图 2-36 是常温下，硅胶和活性炭自乙醇-苯二元溶液中，吸附乙醇的组成吸附等温线。两条等温线都呈 S 形，但吸附量差别很大。

4. 影响溶液中吸附的因素

固体自溶液中吸附已开展了广泛研究。但由于溶液吸附要考虑到吸附剂、溶剂和溶质三者之间的相互关系，比较复杂，至今还没有完善的理论，仅总结出一些定性规律，分述如下。

(1) 吸附剂、溶质和溶剂三者的极性不同对吸附量的影响。

实验表明：极性的(非极性的)吸附剂自一种非极性的(极性的)溶剂中，优先吸附极性(非极性)强的溶质。Traube 规则就是对这种规律的描述。Traube 规则是指有机同系物的吸附，总是有规律地随 CH_2 键的增长而变化(增加或减少)。例如活性炭自水溶液中吸附脂肪酸，如图 2-37 所示。活性炭是非极性吸附剂，水是极性溶剂，因为溶质的极性强弱

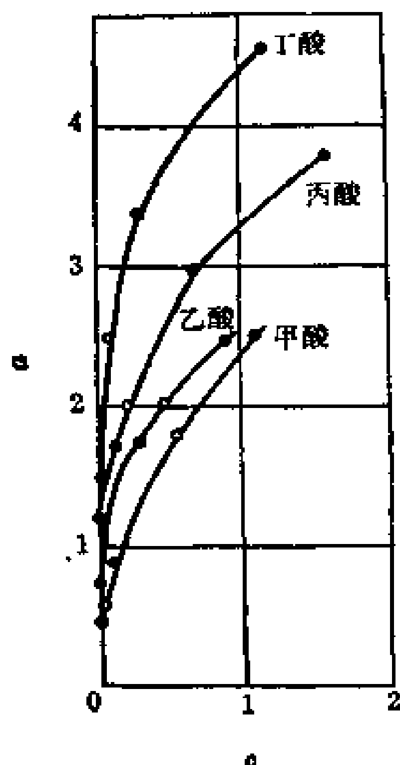


图 2-37 活性炭自水溶液中吸附脂肪酸的 Traube 规则

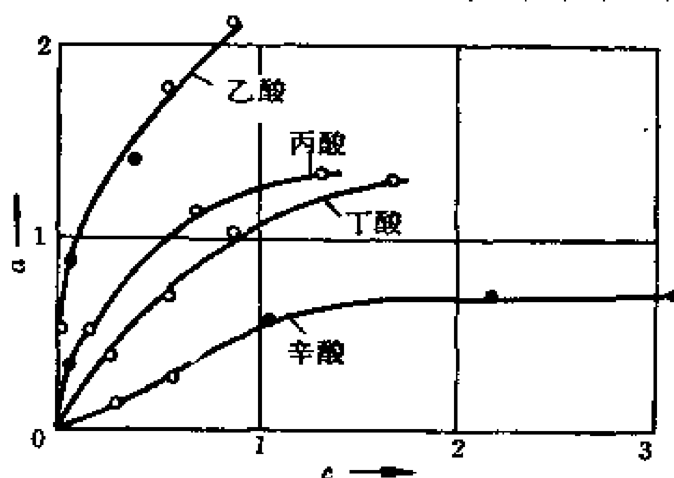


图 2-38 硅胶自甲苯溶液中吸附脂肪酸的 Traube 规则

次序是：甲酸>乙酸>丙酸>丁酸。所以活性炭对它们吸附的吸附量大小的次序正好相反。同样可以理解，硅胶自甲苯溶液中，对各种脂肪酸的吸附量大小的次序是乙酸>丙酸>丁酸>辛酸，见图2-38。

(2) 溶质在溶剂中的溶解度对吸附量的影响

实验表明：溶解度越小的溶质，越容易被吸附。因为溶质溶解度越小，说明溶质与溶剂之间的相互作用力相对地越弱，则被吸附的倾向就越大。例如脂肪酸的碳氢链越长，在水中的溶解度越小，被活性炭吸附也就越多，如图2-37所示。反之，在四氯化碳溶剂中[注]，脂肪酸的碳氢链越长，溶解度越大，被活性炭吸附得越少，以上两个实例是在吸附剂和溶质都相同的情况下，比较在不同溶剂中，溶解度不同对吸附量的影响。例如：苯甲酸在四氯化碳中的溶解度远大于在水中的溶解度，但硅胶在这两个溶剂中，对同浓度的苯甲酸溶液(约0.01 N)吸附时，自四氯化碳中的吸附量却远比自水中吸附的大。这是因为硅胶是极性吸附剂，而水的极性比苯甲酸强，硅胶对水有强烈的吸引力；因而苯甲酸分子很难将硅胶表面上水分子顶走，结果硅胶对苯甲酸的吸附量就少了。反之，硅胶与非极性的四氯化碳分子的吸引力较弱，所以极性分子的苯甲酸，较容易地将四氯化碳自硅胶表面顶走，因而吸附量较大。所以溶解度只是影响吸附的一种因素，不是决定性作用。

5. 温度对吸附量的影响

大多数吸附是放热过程，所以提高温度吸附量往往下降。同时温度对溶解度影响是很明显的，在一般情况下，提高温度溶解就增加，因而使吸附量降低。但是，有时提高温度，却使一些溶质的溶解度反而下降；例如丁、戊、己、庚、辛醇等在水中的溶解度，就是随

[注] 顾惕人等，科学通报，18(1973)223。

温度升高反而下降。因此这一类吸附随温度上升而增加。尤其在接近饱和浓度的溶液中吸附，这种影响更显著。

6. 吸附剂的表面状态和孔性结构对吸附量的影响

这方面影响可看作是吸附剂的制备方法不同所造成的结果。例如：多数活性炭的表面有部分被氧化，如 Spheron 6 就具有氧化的表面，它对醇的吸附超过苯。但把它加热到了 2700°C，可以得到表面半石墨化的 Graphon，就变成对苯的吸附强于醇。又如纯净活性炭的表面性质，可因活化条件不同而异。如表 2-8 所揭示了活性炭对酸碱吸附性质的差异，表中“＋”表示吸附，“－”表示不吸附。

表 2-8　活化条件对活性炭自水溶液中吸附酸碱的影响

活化条件		酸的吸附	碱的吸附
空气	1000°C	＋	－
空气	800°C	＋	－
空气	400°C	－	＋
O_2	1000°C	＋	－
O_2	先 1000°C 后 400°C	－	＋
CO_2	1000°C	－	－
H_2	1000°C	－	＋

另一方面，孔结构的不同，也会影响到吸附能力。例如：5 A 分子筛容易吸附正己烷，不能吸附苯。而 10 X、13 X分子筛就能很强地吸附苯。至于活化条件，不仅影响吸附剂表面性质，也影响到孔的大小。例如：活性炭是非极性吸附剂，通常自水溶液中吸附脂肪酸的次序是丁酸＞丙酸＞乙酸＞甲酸。但是若将活性炭在 800°C 下短时间内活化后，则它对脂肪酸的吸附结果如图 2-39 所示。在低浓度范围内的吸附量的次序是丁酸＞丙酸＞乙酸＞甲酸。但是在高浓度范围吸附量的次序恰恰相反，这是由于活化时活性炭表

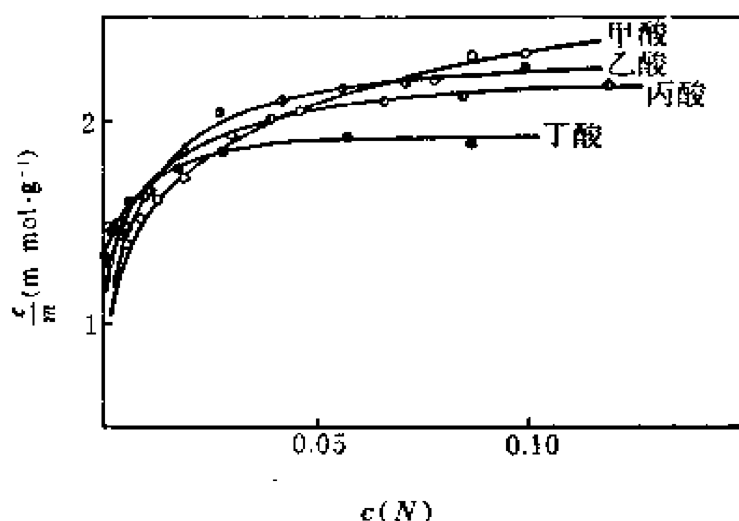


图 2-39 细孔活性炭自水溶液中吸附脂肪酸

面产生许多小孔，这些小孔的大小与分子大小同数量级，吸附质分子越大，就越难进入孔中。所以和在低浓度范围内吸附量的次序正好相反。

综上所述，固体自溶液中的吸附，显然是一个较为复杂的过程。当运用上述规律估计各种吸附情况时，必须具体问题具体分析，才能得到正确的判断。最后，还应注意到，固体自溶液中吸附，也会有化学吸附，如脂肪酸在金属表面的吸附，可能就是由于它与金属表面氧化膜形成盐。

§2-11 固体自电解质溶液中的吸附

固体自电解质溶液中的吸附可分为两类。一种是电解质的正负离子都被吸附，如离子晶体对溶液中电解质的吸附。另一种是离子交换吸附。如离子交换树脂、粘土、沸石、分子筛等，在电解质溶液中都会产生离子交换吸附。

1. 在离子晶体表面对溶液中电解质吸附，总有某种电荷的离子（正离子或负离子）较多地被吸附在固体表面上，具相反电荷的离子则较多地分布在表面附近，造成固体表面附近正负电荷不重

合，形成了“双电层”，固体表面具有一定电位 ψ，这类吸附称为 Stern 层吸附。将在第四章作深入讨论。

产生 Stern 层吸附的原因，既有静电吸引力，也有化学作用力。离子在固体表面上的吸附是 Langmuir 型吸附，即单离(分)子层的吸附。若离子在固体表面上的覆盖度为 θ，电解质浓度是 c_2，固体表面上电位是 ψ，化学作用能是 ϕ，此关系式为

$$\theta/(1-\theta)=c_2\exp[(ze\psi+\phi)/kT] \tag{2-67}$$

式中 z 是离子价数，e 是一个电子的电量；所以“$ze\psi+\phi$”相当于吸附自由能，是静电吸引能和化学作用能两部分之和。对于 Stern 层吸附，这两种能究竟是那一种起主导作用，是应当根据实际情况决定。Paneth 认为，晶体表面将选择吸附，可形成难溶盐或难电离的化合物的离子。例如：由 $AgNO_3$ 和 KBr 溶液混合后制得 AgBr 沉淀，若 KBr 溶液过量，则 AgBr 晶体表面将选择吸附 Br^- 离子，而不是其他离子，所以这时 AgBr 带负电。若 $AgNO_3$ 溶液过量，则 AgBr 吸附 Ag^+，这时 AgBr 沉淀带正电。显然在这些情况下，化学作用力起主要作用。有些情况是静电吸引起主要作用，如电解质溶液对胶体聚沉的 Schulze-Hardy 规则(参阅 § 5-1)，胶体粒子对离子的吸附强弱将随其价数的增加而增强，与离子价数有关，不是化学作用能起主要作用。但是也经常遇到静电吸引能和化学作用能两者都起作用的情况。

如果吸附剂是非极性的，则吸附情况与吸附剂化学组成以及表面处理有关。例如活性炭，在电解质溶液中的吸附规律与其灰分以及表面上所吸附的气体有很大关系。无灰分和未吸附气体的活性炭对于强酸和强碱都不吸附。如果活性炭表面上吸附了一些氧，表面上一个氧离子与一个水分子反应，在活性炭表面上生成两个氢氧离子，因此能吸附强酸面不能吸附强碱。如果遇到中性盐，这种炭能使之水解，水解生成的酸被吸附掉一些，水解生成的碱留

在溶液中，结果使溶液的 pH 值增大。如果活性炭上吸附了一些氢，则表面上就形成一层氢离子，因此它能吸附强碱而不能吸附强酸。遇到中性盐时，也会发生水解吸附，活性炭能吸附水解的碱，而将酸留在溶液中，结果使溶液的 pH 值降低。

2. 离子交换吸附

离子交换吸附是指离子交换剂的离子交换吸附。离子交换剂总带有可交换的阳离子或阴离子。前者称为阳离子交换剂、后者称为阴离子交换剂。当它们与电解质溶液接触后，其交换离子与溶液中同电性的离子进行化学计量的交换反应，所以它与固体的吸附或吸收现象不同，离子交换可用下列式子表示。

阳离子交换剂



$$2\underline{NaX}+CaCl_2(aq)\rightleftharpoons\underline{CaX_2}+2NaCl(aq) \qquad (2\text{-}68a)$$

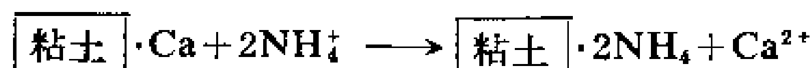
阴离子交换剂



$$2\underline{XCl}+Na_2SO_4(aq)\rightleftharpoons\underline{X_2SO_4}+2NaCl(aq) \qquad (2\text{-}68b)$$

上述两式中 X 表示离子交换剂的一个结构单位，划下线的表示固体离子交换剂。(aq) 表示电解质水溶液。式(2-68a)是常见的硬水软化的例子，硬水中含有 $CaCl_2$，用离子交换剂 NaX 可交换水中的 Ca^{2+} 使水软化。当其中 Na^+ 完全被 Ca^{2+} 交换后，可以用 NaCl 溶液进行再生，这就是进行式(2-68a)的逆过程，而使离子交换剂复原。

离子交换吸附的应用非常广泛，例如向土壤施肥时，土壤中的粘土就是通过离子交换，将植物所需要的肥料储存在土壤中，而不致损失。其交换过程可表示为



$$\boxed{粘土}\cdot Ca+2NH_4^+\longrightarrow\boxed{粘土}\cdot 2NH_4+Ca^{2+}$$

阳离子交换是粘土矿物的重要特征，它往往反映了粘土矿物的物理性质。例如分散程度很好的膨润土的阳离子交换容量在 80～

100 毫克当量/100 克土，而高岭土仅在 15 毫克当量左右。离子交换容量是指在 pH=7 时，每 100 克土能交换吸附阳离子的毫克当量数。膨润土的性能测定项目中的吸蓝量，就是依据亚甲基蓝在水溶液中，形成一价有机阳离子能与膨润土发生阳离子交换反应，形成有机膨润土复合物的特性。通过测定吸蓝量，就可以了解膨润土的阳离子交换量，借以判断膨润土中濛脱石的含量。

由于离子交换吸附的广泛应用，因此人工合成的、具有离子交换能力的离子交换树脂得到了很快发展。早期合成的是酚醛类，而现在最常用的是聚苯乙烯类的离子交换树脂；它是具有网状结构的高聚物，在网状结构的骨架上有许多可以与溶液中的离子起交换作用的活性基团。如将高聚物磺化，使取代入 RSO_3^- 基团，则为强酸性阳离子交换树脂，在酸性、中性和碱溶液中都能与阳离子交换。如活性基团为 R—NH_2，则为阴离子交换树脂加酸后形成 $RNH_3^+X^-$，这样阴离子可以和 X^- 交换。

为了便于表示，常用下列简式来表示离子交换反应



$$\underline{A}+B \rightleftharpoons \underline{B}+A \tag{2-69}$$

式中划下线的离子表示在交换剂中的交换离子。

离子交换过程都遵循一般动力学和热力学性质，离子交换速度决定于扩散过程，同时，交换速度还与静电作用力、高聚物的选择性和高聚物溶胀作用等有关。离子交换过程服从质量作用定律，式 (2-69) 的交换平衡常数 K_B^A 和标准自由能变化 ΔG° 的关系如下

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_B^A \tag{2-70}$$

式中

$$K_B^A = \frac{a_{\underline{A}}^{z_B} \cdot a_B^{z_A}}{a_{\underline{B}}^{z_A} \cdot a_A^{z_B}}$$

式中 a 表示参加交换的各离子的活度，各离子活度的指数 z 表示

交换离子价数的绝对值。但是在交换剂上的交换离子的活度系数尚未解决。

离子交换剂除了具有选择性交换吸附外，对于分子筛型离子交换剂还具有离子筛效应。如 Rb^+、Cs^+ 等较大离子，以及对Ca^{2+}、La^{3+} 等强烈水合离子普遍存在离子筛效应。在烷基胺等有机离子的交换中，离子筛效应就更加突出。

第三章　表面活性物质

物质溶于水，对水的表面张力的影响，大致有三种情况，如图3-1所示。第一类是溶液的表面张力随着溶液浓度的增加而略有上升，见曲线*1*，如：无机盐、酸和碱等。第二类是随着溶液浓度的增加表面张力逐渐下降，如低级醇、羧酸等有机化合物就具有这种性质，见曲线*2*。第三类是随着溶液浓度的增加，溶液的表面张力先是急剧地下降，到了一定浓度后，表面张力就不再变化了，见曲线*3*。如肥皂中的硬脂酸钠，洗衣粉中的烷基苯磺酸钠等，都属于第三类物质。这些在很低浓度时，就能显著地降低水的表面张力的物质，称之为表面活性物质，或表面活性剂。

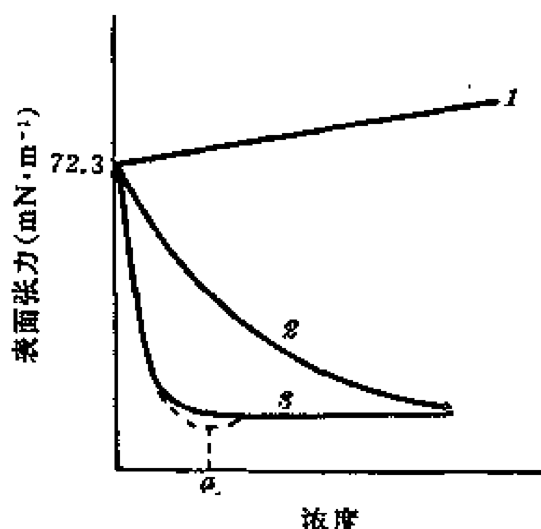


图3-1　水溶液与表面张力的关系

当然，不能只从降低表面张力的角度来定义表面活性物质，因为在实际使用时，有时并不要求降低表面张力，例如对固体表面产生润湿或反润湿，对乳状液的乳化和破乳等等。所需的物质并不一定降低表面张力，我们也称之为表面活性剂。所以应该认为：凡是能够使体系的表面状态发生明显变化的物质，都应称之为表面活性剂。

表面活性剂一般都是线型分子，它是由二种不同性质的原子基团组成，一种是亲水基团，与水分子的作用力较强。另一种是亲油性基团，又称为憎水基团，它与水分子不易接近，却容易与“油”

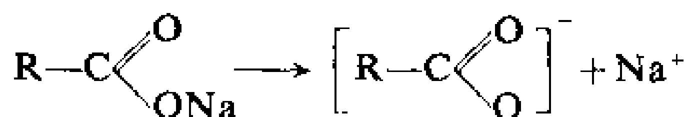
性（如烷烃）分子接近。以硬脂酸钠为例，在 $C_{17}H_{35}COONa$ 中，“$C_{17}H_{35}$—”为亲油基团，“—COONa”为亲水基团，所以，表面活性剂分子的示意结构为“—o”，前者为亲油部分，后者为亲水部分。从分子结构上看，它是两亲分子，但是具有两亲结构的物质，并不一定都是表面活性剂，例如脂肪酸钠盐，当含碳原子数较少时（如甲、乙、丙、丁酸钠盐），虽然也具有亲油和亲水两部分结构，但没有像肥皂那样的去污能力，所以不是表面活性剂。只有当含碳原子数达到一定数目后，脂肪酸钠盐才表现出明显的表面活性。可是，当碳原子数超过一定数目以后，由于变成不溶于水的化合物，又失去表面活性的作用。所以，对于脂肪酸钠盐来说，含碳原子数在8～20之间，才有明显的活性剂特征。

§3-1 表面活性物质的结构与分类

表面活性剂的种类繁多、应用也极其广泛，因此要按它的应用来分类，将是十分困难的。根据它的作用（例如：乳化、润湿、起泡等）来分类，也不能概括其全貌，因为一种活性剂往往兼备有几种功能。所以，目前普遍认为，以它的结构来分类比较合适。这种分类，是以亲水基团是否是离子型及其类别为主要依据，通常可分为五大类，现分别介绍如下。

1. 阴离子型活性剂

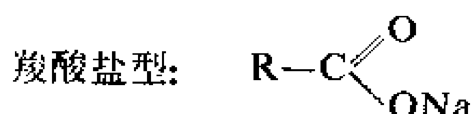
它可以在水中离解，而且起活性作用的部分为阴离子，如羧酸钠盐，在水中按下式离解



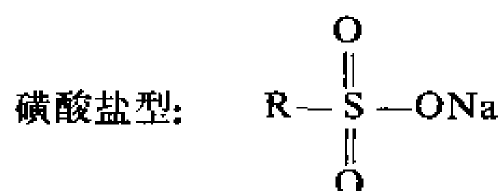
由于起活性作用的是阴离子基团 $\left[R{-}C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix} \right]^-$，故称为阴离子活性剂。它又可以再分为两种类型。

(1) 盐类型：由有机酸根与金属离子组成，如

羧酸盐型：

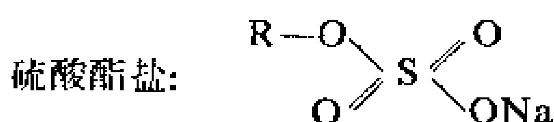


磺酸盐型：

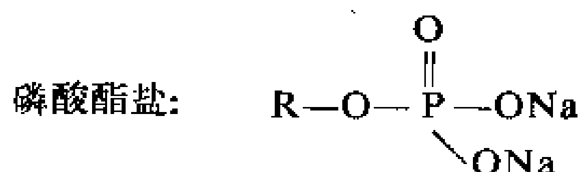


(2) 酯盐类型：它的分子中既有酯的结构又有盐的结构，如

硫酸酯盐：



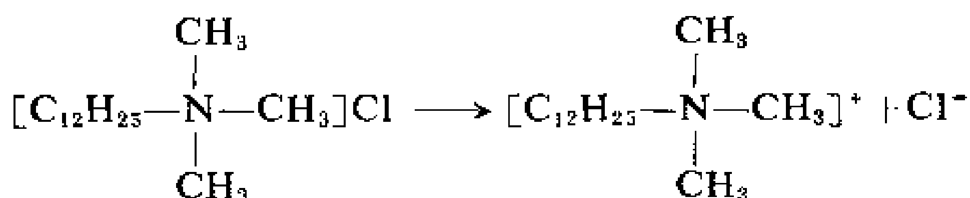
磷酸酯盐：



这类活性剂大多数用作洗涤剂，少量用作起泡剂、乳化剂等，是目前产量最多的表面活性剂。

2. 阳离子型活性剂

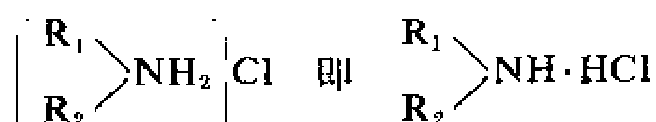
在水中离解后，起活性作用的部分是阳离子，例如：十二烷基三甲基氯化铵，在水中按下式离解



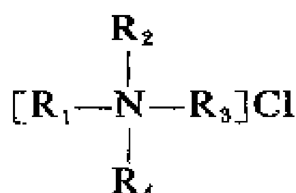
起活性作用的是 $[C_{12}H_{25}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}}-CH_3]^+$ 基团，所以称为阳离子型活性剂，它又可以分为四种类型。

(1) 胺盐型：$[RNH_3]Cl$，即 $RNH_2\cdot HCl$





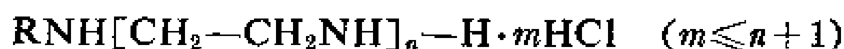
(2) 季胺盐型:



(3) 吡啶盐型:



(4) 多乙烯多胺盐型:



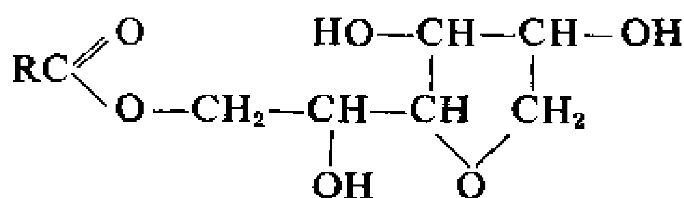
这类活性剂大多数用于杀菌、缓蚀、防腐等方面。

3. 非离子型活性剂

在水中不离解、极性基部分大多为聚氧乙烯基构成。由所含的氧乙烯基的数目来控制它的亲水性能，它有以下几种类型。

(1) 酯型

① 失水山梨糖醇脂肪酸酯[斯盘(Span)型]:



② 聚氧乙烯脂肪酸酯:



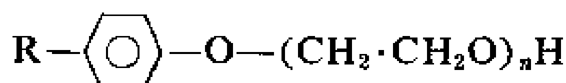
(2) 醚型

① 聚氧乙烯烷基醇醚(平平加型)



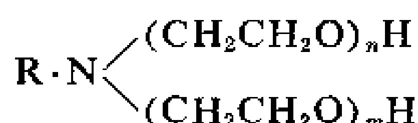
$$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$$

② 聚氧乙烯烷基苯酚醚(OP 型)



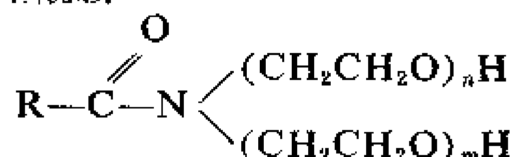
(3) 胺型

聚氧乙烯脂肪胺

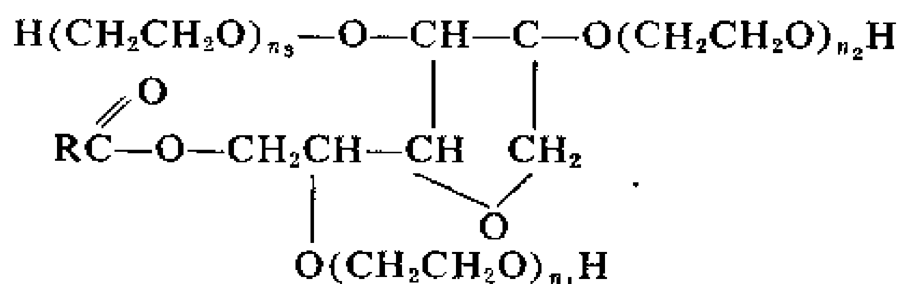


(4) 酰胺型

聚氧乙烯烷基酰胺



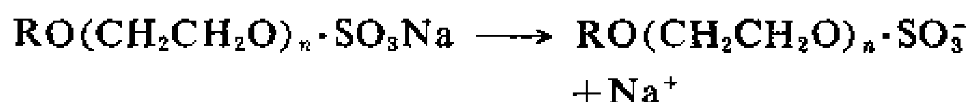
有些非离子型活性剂是混合型的，如吐温(Tween)类是失水山梨糖醇脂肪酸聚氧乙烯醚，就是属于酯醚型，它既属于酯型，也属于醚型，其分子式如下



这类活性剂的原料来源方便，性质稳定，不受盐类及溶液的pH影响，应用范围广，是最有发展前途的表面活性剂。估计其产量，到八十年代可达阴离子表面活性剂的水平。

4. 两性活性剂

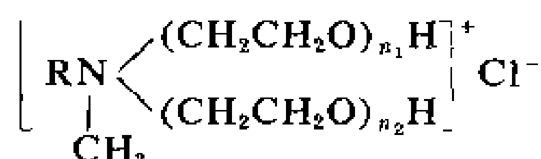
例如聚氧乙烯烷基醇醚硫酸酯钠盐，在水中可按下式离解



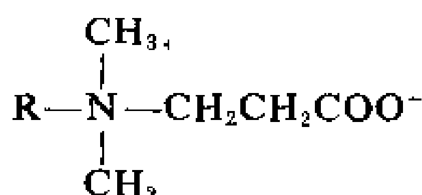
$$RO(CH_2CH_2O)_n \cdot SO_3Na \longrightarrow RO(CH_2CH_2O)_n \cdot SO_3^- + Na^+$$

起活性部分既有阴离子型又有非离子型，故称为两性活性剂。两性活性剂可分为非离子-阴离子型，非离子-阳离子型，阴离子-阳离子型三类。

非离子-阳离子型的实例为：二聚氧乙烯基烷基甲基氯化铵

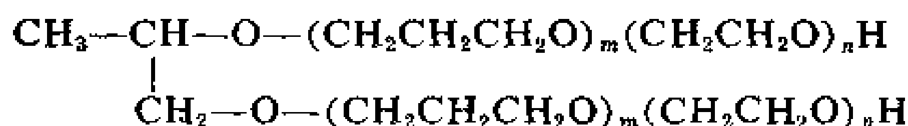


属于阴离子-阳离子型的活性剂为烷基二甲基铵丙酸内盐：

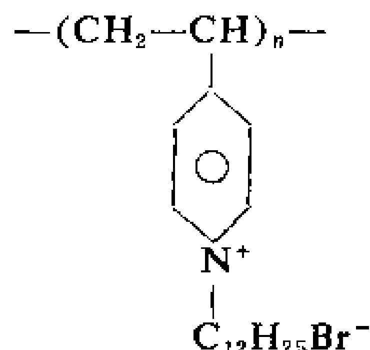


5. 高分子型活性剂

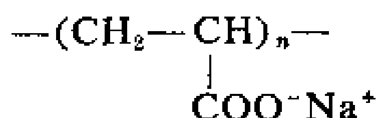
其分子量往往在几千以上，有时高达数十万。它的分子结构的特点，是分子量大，并有极性和非极性部分；也可以分为非离子型、阴离子型、阳离子型及两性型等几种。如聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚(即 4411 类)，就是一种非离子型的高分子表面活性剂，它是著名的原油破乳剂，分子式为



聚-4-乙烯溴化十二烷基吡啶，是阳离子型的，即



聚丙烯酸钠是阴离子型的，即



$$
-(CH_2-\underset{\displaystyle COO^-Na^+}{\underset{|}{CH}})_n-
$$

常用的水溶性高分子，如褐藻酸钠、羧甲基纤维素钠盐、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等，都属于高分子活性剂。高分子活性剂常用于悬浮体的絮凝和稳定，以及乳状液的稳定和破乳等，但是更多的是用于数种活性剂的复配。

还有一些特殊结构的活性剂，如含氟表面活性剂，其烷基中氢原子为氟所取代，如全氟辛酸钾：$CF_3(CF_2)_6COOK$。这类活性剂的化学性质极其稳定，耐强酸、强碱、高温等。并且能使表面张力降到 20 $mN \cdot m^{-1}$ 以下[注1]，还有含硅表面活性剂，如硅油等。憎水性非常强，化合物的浓度仅 10^{-6} $g \cdot L^{-1}$（克·升$^{-1}$）[注2]，水的表面张力就可降到 21 $mN \cdot m^{-1}$。这些表面活性剂均有特殊用途。

活性剂的品种极其繁多，应用广泛，而市售活性剂大多是商品牌号，它既不表明结构，也没有注明应用范围，所以很难辨认。如要了解其性能结构，则必须查阅专书。

§3-2 表面活性剂在溶液表面（界面）上的吸附——Gibbs 吸附

表面活性剂的一个重要特征，是在水中只要加少量表面活性剂，水的表面张力就会显著地降低。这是因为活性剂的分子总是由亲水的极性部分和亲油的非极性部分组成。当它溶入水中后，根据极性相似相溶规则，活性剂分子的极性部分倾向于留在水中，而非极性部分倾向于翘出水面，或朝向非极性的有机溶剂中。每

[注1] G. X. Zhao, B. Y. Zhu, *Colloid and Polymer Science*. 261(1983)89.

[注2] 按《中华人民共和国计量单位名称与符号方案(试行)》，"升"的符号"l"因与数字"1"相似，故也可以用"L"。

一个表面活性剂分子都有这种倾向，必然造成多数表面活性剂分子倾向于分布在表面(或界面)上，并整齐地取向排列，形成一吸附层。此时的表面已不再是原来纯水的表面，而可以看作是掺有亲油的碳氢化合物分子的表面，由于极性与非极性分子之间相互排斥，所以加有表面活性剂的水溶液表面(或界面)张力下降。

关于表面张力随活性剂在表面层浓度变化规律，可以用Gibbs吸附来处理，根据Gibbs吸附公式的规定，在恒温恒压下表面活性剂在气-液界面上的吸附作用，可用(1-69a)式来表示

$$\Gamma_2=-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_2}\right)_T=-\frac{a_2}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a_2}\right)_T$$

通常几何分界面都是按溶剂的 $\Gamma_1=0$ 的惯例来选定的，所以 Γ_2 就是表示 $\Gamma_2^{(1)}$，即以溶剂表面为几何分界面的溶质表面过剩量，若溶质的溶液浓度为 c，它的活度系数为γ，则

$$d\mu_2=RT\left(\frac{da_2}{a_2}\right)=RTd\ln\gamma c$$

对于稀溶液，活度系数接近于1，因此可得

$$\Gamma_2=-\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T=-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln c}\right)_T$$

$$=-\frac{1}{2.303\,RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\lg c}\right)_T \qquad (3-1)$$

在推导过程中，既没有限制于特定界面或特种溶质，也没有规定吸附层的厚度，所以(3-1)式也可用在气-固或液-固界面，并适用于任何溶质，或任意第二组分，而且不管是单分子吸附，或多分子吸附，都可以用(3-1)式表示。

通常我们从实验测得表面张力和浓度曲线，求出一定浓度值下的$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$值，并由此计算 Γ 值，其常用单位是 $mol\cdot cm^{-2}$。如上所述，Γ 是指表面过剩量，但是对表面活性剂来说，当浓度很稀时，表面过剩量与内部浓度相比，Γ 值要大得多，因此，吸附量可近似

地看作是表面浓度。

Gibbs 公式的物理意义是：倘若溶质能够使溶剂表面张力降低$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)<0$，则$\Gamma_2>0$，表示表面层的浓度大于溶液中的浓度，所以该溶质在溶液的表面层中被正吸附。如果溶质能使溶剂表面张力增加，即$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)>0$，则$\Gamma_2<0$，表示被负吸附，即表面层浓度低于溶液内部的浓度。图 3-1 表明表面活性物质的 Γ 是正值，而无机盐类的 Γ 为负值，这是溶液表面吸附与固体表面吸附的不同之处。

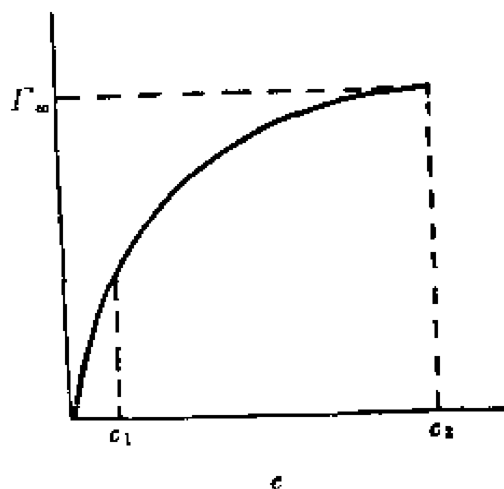


图 3-2 Γ-c 曲线图

应用Gibbs 公式从σ-c 曲线算出相应的 Γ 值后，可以绘制 Γ-c 曲线。一般情况下，Γ-c 曲线的形状如图3-2所示。吸附量有一极限值 Γ_∞，这表示吸附已达饱和，所以 Γ_∞ 称为饱和吸附量。可以用 Langmuir 型的经验公式表示

$$\Gamma=\Gamma_\infty\frac{Kc}{1+Kc} \tag{3-2}$$

式中K是经验常数，与溶质性质有关，当浓度很稀时，$1+Kc$ 接近于1，于是式(3-2)变为

$$\Gamma=\Gamma_\infty Kc \tag{3-3a}$$

这时吸附量与浓度呈直线关系，在图 3-2 中是浓度小于 c_1 的范围，当浓度很大时，式(3-2)又变为

$$\Gamma=\Gamma_\infty\frac{Kc}{Kc}=\Gamma_\infty \tag{3-3b}$$

吸附量是恒定值，与浓度无关，这是饱和吸附量的情况，Γ_∞的

单位是 $mol \cdot cm^{-2}$，当吸附达到饱和时，每个吸附分子所占的面积应当是

$$S_\infty = 1/\Gamma_\infty N_A \tag{3-4}$$

实验结果表明，对直链脂肪酸、醇、胺来说，只要含碳的数目不大于 8，不管碳链长度如何，Γ_∞ 的值总是相同的。因此可以求出醇类的 $S_\infty = 27.4 \sim 28.9 Å^2$，RCOOH 的 $S_\infty = 30.2 \sim 31.0 Å^2$，$RNH_2$ 的 S_∞ 为 $27.0 Å^2$。这些结果表明，达到吸附饱和时，表面上的吸附分子应该是定向排列的，否则就无法解释不管碳链长度如何，而每个分子所占面积都是相同的这一事实。有关分子在表面上定向排列的情况，将在不溶性薄膜一节中讨论。

表面活性物质分子在表面上的定向排列，不仅在气-液界面上存在，在其他界面上也是一样的。例如在两种互不相溶的液体(如水和苯)的界面，这种定向作用更加明显。因为活性剂分子中的非极性基团与不溶于水的液体分子的性质相似，非极性基团进入该液体的趋势更加增大了。在固-液界面也同样存在着分子定向作用。分子的取向如何则决定于液体和固体的极性，以及三者之间的相互作用。如果分子的极性基与固体表面紧密地结合，而把非极性部分朝向水中，固体表面就变成憎水性。像润滑油中的表面活性物质，是硬脂酸及其盐的极性部分与金属表面结合，碳氢链朝向油中。

Gibbs 公式来自热力学的严格推导，而没有引用任何假设条件，这种论证是否可靠，需用实验来证实。最初，MacBain 等人采用一个简单装置，就能直接测定表面层浓度，他们的方法是，先将表面活性剂溶于水中，然后用一个非常薄的刀片，以极快的速度($\sim 10\ m \cdot s^{-1}$)刮取 0.1 mm 厚度的表面层，收集后，测定其浓度，从表面积算出过剩量 Γ_2，另一方面测定溶液的表面张力，并应用式(3-1)所算出的 Γ_2 值，两个过剩量比较，结果完全相同。这证明

了 Gibbs 公式是正确的。近年来，使用放射性同位素作为标记原子，测定表面层浓度，来求得 Γ，也取得很好的结果。

采用表面张力法求出表面过剩量，虽然是十分简便而有效的方法，可是由于表面活性剂不纯，或者存在无法去除的杂质，在这些情况下，所测得的表面张力数据，它的含意就比较模糊。

§3-3　表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)

在图 3-1 的曲线 3 中，表面活性剂的浓度与表面张力关系曲线上有一个特征点 a，过了 a 点以后浓度虽然继续增加，溶液表面张力也不会再变化。以十二烷基硫酸钠为例，这个特征浓度大约为 0.008 $mol \cdot L^{-1}$。从图 3-3 中还可以看出，在这一点附近，十二

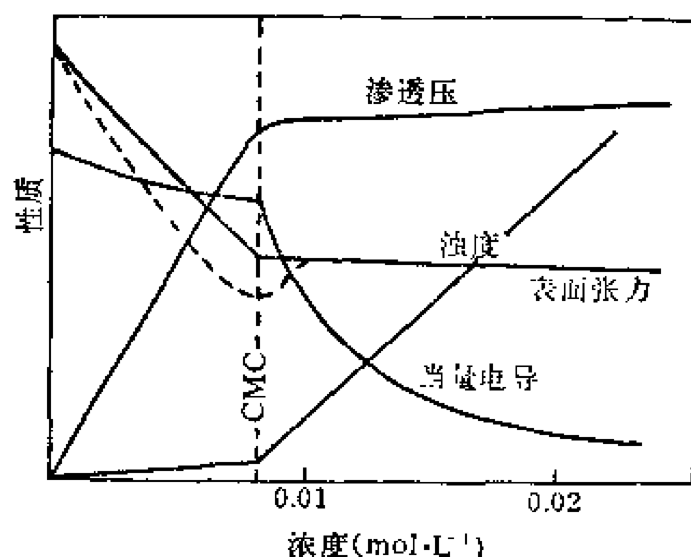


图 3-3　十二烷基硫酸钠溶液的物理性质

烷基硫酸钠溶液的其他物理化学性质，也都有一个突变现象。实验证明，几乎所有表面活性剂都有这一特征浓度。凡是浓度低于此值的，其当量电导、渗透压等性质，基本上与一般强电解质差不多。这是可以理解的，因为十二烷基硫酸钠在水中离解为钠离子和十二烷基硫酸根离子，像氯化钠在水中离解为钠离子和氯离子

是一样的。过了 a 点以后,即使增加活性剂的浓度,溶液的渗透压也不会有明显升高，这就意味着离子数目不再增加。这个现象可以简单解释为:当溶液中表面活性剂浓度增加时,这种具有憎水和亲水基团的活性分子,就会被吸附到气-液界面,而且是定向排列。活性分子在表面上聚集的结果，使表面张力降低。当溶液浓度增加到一定值时,表面就被一层分子所覆盖。这时,即使再增大浓度,表面上也不能再容纳更多分子， 表面浓度达到最大值(Γ_∞),因此表面张力不会再降低。但此时溶液内部分子却不断增多，将出现成团结构,这是一种缔合胶体,是由活性分子的憎水基团互相缔合形成的,亲水基团则留在缔合体的表面,与水相接触，这样可使界面能降到最低,这种成团结构称胶束,开始形成胶束的浓度称为临界胶束浓度,用 CMC 来表示。

胶束的理论是从研究离子型表面活性剂开始的，现已证实非离子型表面活性剂也可以形成胶束。离子型表面活性剂胶束是由离子缔合而成,它是带电的,有时称为胶体电解质。非离子型表面活性剂胶束，也是由表面活性分子缔合而成，但不属于胶体电解质。由于表面活性剂都是通过缔合而成胶束，所以这种溶液统称为缔合胶体,或胶束溶液。

临界胶束浓度可以通过各种物理性质的突变来确定。但是由于实验方法的不同，所得 CMC 值往往难于完全一致。但是突变点总是落在一个很狭的浓度范围内。表 3-1 是几种类型的表面活性剂相互比较的 CMC 值。可以看出,CMC 值与活性剂的结构有一定的联系,可以得出以下几个规律。

1. 在同系物中,不论是离子型的或非离子型的活性剂，碳氢链的碳原子数目越多,CMC 值就越低。可以看出，对于直链的离子型表面活性剂，具有同一个亲水基团的同系物。烃链每增加两个碳原子,CMC 值约降低为原来的 1/4。对于直链的非离子型活

表 3-1 某些表面活性剂的临界胶束浓度($mol \cdot L^{-1}$)

表面活性剂	CMC	表面活性剂	CMC
R_8[注]SO_4Na	0.136	$R_{12}COOK$	0.0125
$R_{12}SO_4Na$	0.00865	$R_{12}SO_3Na$	0.010
$R_{14}SO_4Na$	0.0024	$R_{12}SO_4Na$	0.00865
$R_{16}SO_4Na$	0.00058	$R_{12}NH_3Cl$	0.014
$R_{18}SO_4Na$	0.000165	$R_{12}N(CH_3)_3Br$	0.016
$R_8O(CH_2CH_2O)_6H$	9.9×10^{-3}	$R_{12}O(CH_2CH_2O)_6H$	8.7×10^{-5}
$R_{10}O(CH_2CH_2O)_6H$	9×10^{-4}	$R_{12}O(CH_2CH_2O)_8H$	1×10^{-4}
$R_{12}O(CH_2CH_2O)_6H$	8.7×10^{-5}	$R_{12}O(CH_2CH_2O)_{12}H$	1.4×10^{-4}
$R_{14}O(CH_2CH_2O)_6H$	1×10^{-5}		
$R_{16}O(CH_2CH_2O)_6H$	1×10^{-6}		
$C_8H_{17}CH_2COOK$	0.01	$R_{16}SO_4Na$	5.8×10^{-4}
$C_8H_{17}CH(COOK)_2$	0.35	$R_{12}CH(SO_4Na)R_3$	1.72×10^{-3}
$C_{10}H_{21}CH_2COOK$	0.025	$R_{10}CH(SO_4Na)R_5$	2.35×10^{-3}
$C_{10}H_{21}CH(COOK)_2$	0.13	$R_8CH(SO_4Na)R_7$	4.25×10^{-3}

[注] 表中R代表烷烃基，下注数字代表碳原子数。

性剂的 CMC 值，每增加两个碳原子，约降低到原来数值的 1/10。根据经验总结，对于直链的活性剂，CMC 值与非极性基上碳原子数目有如下经验公式

$$\lg[\mathrm{CMC}] = A - Bn$$

式中 n 为碳原子数目，B 一般总在 0.29 左右，A 约为 1.5。常数随活性剂性质而异。

烃链中苯环的作用，要比加六个 CH_2 基小得多，根据各种实验数据比较，一个苯环对临界胶束浓度的作用，大约相当于 3.5 个 CH_2 基的作用。

2. 无论是离子型的，或者是非离子型的表面活性剂，只要有相同数目的碳氢链的链段，不同亲水基团对 CMC 值影响较小。从表中可见，三种负离子亲水基的 CMC 值有一定差别，其大小顺序为



$—COO^- > SO_3^- > OSO_3^-$

非离子型的聚氧乙烯基对CMC值的影响更小。从表中可见，具有相同碳原子的烃链，聚氧乙烯基团数的增加，仅使CMC值略有升高。

如果用离子型极性基团来取代氢，以此来增加亲水基团数目，那么CMC值的增加就很显著，多一个离子型亲水基团，CMC值可以增加好几倍。

3. 在碳原子数目相同的情况下，直链的非离子型的CMC值要比直链的离子型的要低得多，约低100倍左右。

4. 如果有两种表面活性剂，它们有相同的亲水基团，亲油基团中的碳原子数目也相同。在亲油基团中有分枝结构(支链)的活性剂的CMC值，要比直链的高一些。

环境条件对表面活性剂的临界胶束浓度影响也很显著，这里分以下三个方面讨论。

(1) 温度：众所周知，离子型表面活性剂在水中的溶度随温度的升高而慢慢增加，但达到某一温度以后，溶度迅速增大，这一点的温度称为Kraft点。一般说来，Kraft点的温度越高，CMC值越小。这是因为温度升高能使分子热运动加剧，不利于胶束的形成。因此，离子型表面活性剂的临界胶束浓度会随温度的增加而略有上升，这种增加率是不大的。

对于非离子型表面活性剂却不然，加热一个透明的非离子型的表面活性剂溶液，到达某一温度时，溶液会突然发浑，这就意味着温度升高会使溶度下降。当溶液出现混浊时的温度，叫"浊点"。产生这个现象的原因是：非离子型表面活性剂的极性基团是羟基(—OH)和醚键(—O—)，这些亲水基团在水中不解离，所以亲水性很弱，要有多个羟基和醚键才行。因此，在憎水基上加成的环氧乙烷分子数越多，醚键就越多，亲水性就越大，也就越容易溶于水

中。在水溶液中的聚氧乙烯基团呈曲折型，亲水的氧原子位于链的外侧，有利于氧原子和水分子通过氢键而结合。但是这种结合并不牢固，在升高温度或溶入盐类时，水分子就有脱离倾向。因此，随着温度的升高，非离子型活性剂的亲水性下降，溶度变小，甚至转为不溶于水的混浊液。在浊点以上不溶于水，在浊点以下溶于水。在憎水基团相同时，聚氧乙烯基团越多，浊点就越高。例如：壬基酚聚氧乙烯醚(OP 型)的 2% 溶液，有 9 个氧乙烯基团的浊点约为 50°C；10 个基团的约在 65°C；11 个基团的在 75°C 以上。因此，"浊点"可以衡量非离子表面活性剂的亲水、憎水性。

从以上的讨论，可以看出非离子型表面活性剂的溶度与离子型表面活性剂不同，是随着温度上升而下降，所以临界胶束浓度是随着温度的上升而降低。

(2) 电解质：加强电解质于表面活性剂溶液中，能降低活性剂的临界胶束浓度。一般来说，对离子型的活性剂的影响尤为显著。例如：在十二烷基硫酸钠溶液中加入钠离子以后，lg[CMC] 与 lg[Na^+]成直线下降，这是因为电解质离子与活性剂的活性离子有静电作用。所以电解质中起主要作用的是和活性离子带相反电荷的离子，就是说，影响阴离子活性剂的 CMC 值是电解质的正离子；而影响阳离子活性剂的 CMC 值是电解质的负离子。一般认为，高价的离子要比低价离子影响大。在同价离子中影响也是有次序的。如一价阳离子使 CMC 下降的强度次序为：$Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$。在此序列中，离子对 CMC 影响相差不大。

(3) 有机物：有机物的影响比较复杂，很难找出规律。长链的极性有机物对表面活性剂的 CMC 值影响很显著，例如：醇、酸、胺等化合物，随着碳氢链的增长，活性剂的 CMC 值下降。在十四烷基羧酸钾溶液内，加入三种醇，其结果见图 3-4。醇的碳原子数愈多，对 CMC 值的影响也显著。可是醇类对非离子型的表面活

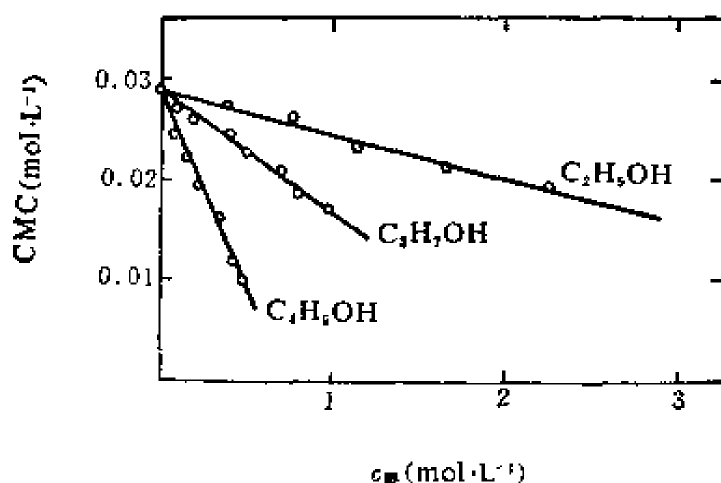
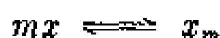


图 3-4　乙、丙、丁醇对十四烷基羧酸钾溶液的 CMC 值的影响

性剂影响正好相反。例如：$C_{12}H_{25}O(CH_2\cdot CH_2O)_{23}H$ 的 CMC 值为 $9.1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$，随着乙醇量的增加，它的 CMC 值继续上升。目前，有机物对 CMC 值的影响很复杂，原因尚不清楚，故无明确的结论。

§3-4　生成表面活性剂胶束的热力学处理

表面活性剂溶液的浓度达到 CMC 值以后，就形成了胶束。事实上，很可能在 CMC 值以下，表面活性剂就存在有几个分子的缔合体，只是数量少，缔合数小，而且不稳定，所以对溶液性质的影响很小。超过 CMC 值以后，才正式形成大胶束。胶束大致是由几十个分子到上千个分子组成，分子数目决定于活性剂和溶剂性质，还与温度及外加电解质和非电解质有关。Mysel 用光散射法测定十二烷基磺酸钠的胶束大小，在临界胶束浓度时，这个数字近似不变。这个现象并不意味着在活性剂溶液中只有同等大小的胶束。实际上，除有一定大小的胶束外，还有自由分子，小的缔合体以及少量不稳定的小胶束等。在一般情况下，是可以不予考虑的。但分子与胶束之间的热力学平衡状态，可以表示为

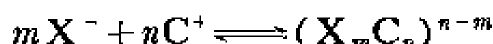


$$mx \rightleftharpoons x_m$$

式中，x 代表在溶液中简单的表面活性剂分子，m 是一个胶束中的分子数。若令$[x_m]$为胶束的浓度，$[x]$为简单分子浓度，则平衡常数为

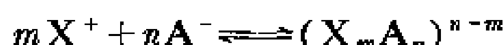
$$K=\frac{[x_m]}{[x]^m}$$

这种表示方式，对非离子型表面活性剂比较合适。对于离子型表面活性剂，外加电解质的离子浓度对平衡有影响。若令$[C^+]$和$[A^-]$分别代表外加电解质的阳离子和阴离子的浓度，对于阴离子型活性剂，其平衡关系为



$$mX^- + nC^+ \rightleftharpoons (X_mC_n)^{n-m}$$

对于阳离子型表面活性剂，为



$$mX^+ + nA^- \rightleftharpoons (X_mA_n)^{n-m}$$

为了计算生成胶束的热力学函数，可以假设溶液中有三个成份：水(1)、活性剂(2)、外加盐(3)。外加盐中有一种离子与活性剂离子相同，这里可以把胶束看成从溶液中分离出来的另一个“相”，胶束是由活性剂分子中的非极性基的碳氢链缔合而成，所以在胶束内没有水分子。活性剂分子在溶液中和在胶束中其间存在平衡，所以它们的化学势相等，即

$$\mu_2^\alpha=\mu_2^\beta$$

μ_2^α为胶束中活性剂的化学势，μ_2^β为活性剂分子在水溶液中的化学势，则

$$d\mu_2^\alpha=d\mu_2^\beta$$

令 x_2 为活性剂在溶液里的摩尔分数，x_3 为外加盐的摩尔分数，由于胶束中没有水分子，所以

$$\mu_2^\alpha=\mu_2^\alpha(T, p)$$

$$\mu_2^\beta=\mu_2^\beta(T, p, x_2, x_3)$$

因此

$$\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial T}\right)dT+\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial p}\right)dp=\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial T}\right)dT+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial p}\right)dp$$

$$+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)dx_2+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)dx_3$$

$$\left[\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial T}\right)-\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial T}\right)\right]dT=\left[\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial p}\right)-\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial p}\right)\right]dp$$

$$+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)dx_2+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)dx_3$$

$$-\left(\frac{\overline{H}_2^\alpha-\overline{H}_2^\beta}{T}\right)dT=(\overline{V}_2^\beta-\overline{V}_2^\alpha)dp$$

$$+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)dx_2+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)dx_3$$

此处，$\overline{H}_2$、$\overline{V}_2$ 都是组分 2 的偏摩尔量，令 $\Delta H_m=(\overline{H}_2^\alpha-\overline{H}_2^\beta)$，那么在等压下

$$-\frac{\Delta H_m}{T}=\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)\left(\frac{\partial x_3}{\partial T}\right)$$

假设活性剂及外加盐都是 1:1 型，例如十二烷基硫酸钠及氯化钠，氯离子与胶束无关，令 x_2^+ 代表总的钠离子浓度，x_3 为氯化钠的摩尔分数，x_2 为活性剂的摩尔分数，于是

$$x_2{}^+=x_2+x_3\qquad(\text{阳离子})$$

$$x_2{}^-=x_2\qquad(\text{阴离子})$$

将离子型表面活性剂作为电解质考虑

$$(x_{2\pm})^2=x_2(x_2+x_3)=x_2^2+x_2x_3$$

在理想条件下

$$\mu_2^\beta=\mu_2^\circ+RT\ln(x_{2\pm})^2=\mu_2^\circ+RT\ln(x_2^2+x_2x_3)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)=RT\frac{2x_2+x_3}{x_2^2+x_2x_3}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)=RT\frac{x_2}{x_2^2+x_2x_3}$$

所以

$$-\frac{\Delta H_m}{T}=\left[\frac{2x_2+x_3}{x_2^2+x_2x_3}\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p+\frac{x_2}{x_2^2+x_2x_3}\left(\frac{\partial x_3}{\partial T}\right)_p\right]RT$$

现在考虑两种情况

(1) 若为纯活性剂溶液，$x_3=0$, 则

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2}=\frac{2}{x_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p=2\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p$$

式中 x_2 是活性剂平衡时的浓度, 也就是临界胶束浓度, 所以

$$\Delta H_m=-2RT^2\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{3-5a}$$

$$\Delta S_m=-2RT\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{3-5b}$$

(2) 有大量外加盐存在时, $x_3 \gg x_2$, 当 x_3 不变时,

则

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2}=\frac{x_3}{x_2x_3}\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)=\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p$$

即

$$\Delta H_m=-RT^2\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{3-6a}$$

$$\Delta S_m=-RT\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{3-6b}$$

ΔH_m 是胶束生成热, 是形成胶束过程中的重要热力学基本数据。但是 ΔH_m 的数值较小, 如果用量热计直接测量会有较大的误差, 所以通常是从不同温度下求得 CMC 值后, 通过式(3-5)或式(3-6)计算得 ΔH_m, 然而此法也不够精确, 因为 CMC 值随温度变化的幅度不大, 同时 CMC 值的对数值与温度的关系, 也并非是一条直线, 所以很难得到正确斜率。

除此之外, 还应当考虑到以下几个因素: (1)表面活性剂的离子(或分子)浓度对活度的影响; (2)外加离子的同离子效应对活度

的影响;(3)温度变化时,在胶束中缔合离子(或分子)数目的变化。因为在热力学推导过程中,都没有把这些影响估算在内。

从表 3-2 可见,在较低温度下, $\Delta H_m>0$。大多数胶束的生成热 $\Delta H_m<0$, 生成胶束是放热过程; 当温度升高时, ΔH_m 会随温度上升而减少, 以致有些表面活性剂在很狭温度范围内, $\Delta H_m\approx 0$, 像十二烷基硫酸钠在 25°C时, ΔH_m最接近于零。

表 3-2 胶束生成热($kcal \cdot mol^{-1}$, 水为介质)

化合物	温度(°C)	ΔH_m	化合物	温度(°C)	ΔH_m
R_8SO_4Na	25	0.8	$R_{11}COOK$	25	2.6
$R_{10}SO_4Na$	25	0.5	$R_{11}COOK$	25～35	−1
$R_{12}SO_4Na$	5	0.8	$R_{11}COOK$	35～45	−2.4
$R_{12}SO_4Na$	25	0.6	$R_{11}COOK$	50	0
$R_{12}SO_4Na$	25～30	1.0	$R_{11}COOK$	60～80	−5
$R_{12}SO_4Na$	35～43	−1.8	$R_{13}COOK$	25～35	−1
$R_{12}SO_4Na$	40～60	−1.9	$R_{13}COOK$	35～45	−1
$R_{14}SO_4Na$	35～45	−1.5	$R_{13}COOK$	60～80	−2
$R_{14}SO_4Na$	60～80	−3.5	$R_{12}NH_3Cl$	35	−1.3
$R_{10}SO_3Na$	25～35	−0.5	$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_3$	40	3.3
$R_{10}SO_3Na$	35～45	−1.4	$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_3$	25	3.3
$R_{10}SO_3Na$	60～80	−3	$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_3$	10	3.3
$R_{12}SO_3H$	25～30	0	$C_7H_{15}COO(CH_2CH_2O)_{7.6}CH_3$	25	2.4

当 $\Delta H_m\geqslant 0$ 时,胶束生成过程完全由熵决定,为什么在胶束生成过程中能导致熵变为正值,至今还不太清楚,不过可以从胶束内部不含有水(或少含水)的结果上找原因。有一种比较成熟的看法,认为是与碳氢链的构象有关,在胶束内活动自由度较大,因此碳氢链在胶束内出现构象数目, 要大于在水溶液中出现的数目。这就是在胶束形成过程中熵增加的原因。

§3-5 胶束的加溶现象和构形

表面活性剂水溶液的另一个重要现象, 就是能够溶解一些不

溶或微溶于水的物质。通常活性剂的浓度必须大于CMC以上，这个现象才产生。例如在100 ml、10%油酸钠的水溶液中，可以溶解10ml苯，也能溶解一些其他碳氢化合物。这个现象叫做加溶作用。它既不同于溶解作用，又不同于乳化作用，而具有以下几个特点。

1. 加溶作用是个自发过程，被加溶物的化学势加溶后降低，使体系更趋稳定。

2. 加溶以后不存在两相，溶液是透明的，没有两相的界面存在。

3. 是平衡态，可以用不同方式达到。在肥皂溶液内加溶某物质的饱和溶液，可以由过饱和溶液或由逐渐溶解而达饱和，这二种步骤所得结果，由实验证明完全相同。

4. 通常溶解过程会使溶液的依数性有很大改变，但碳氢化合物加溶后，对依数性影响很小，这说明在加溶过程中溶质没有分解成分子或离子，而以整团分子分散在肥皂溶液中，因为只有这样，质点的数目才不会增多。

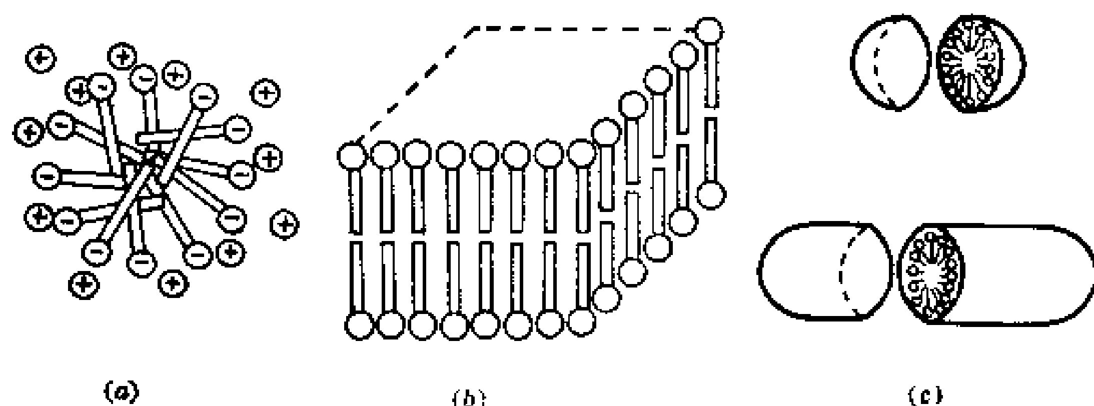
综上所述，很自然地会把加溶作用与胶束联想在一起。按相似相溶的原理，非极性的碳氢化合物应能溶于胶束内部，这样就能解释为什么溶质的溶解度虽然增大，而质点数目却变化不大的这样一个事实。通过X-射线的实验，也证明了加溶后的胶束确实是胀大了。

对于不同的加溶剂和加溶物(油)，加溶方式也会有所不同。通常可设想有以下几种方式：(1)加溶物完全“溶”于胶束内部，没有极性基的有机物的加溶作用，就属于这一类。(2)加溶物的分子穿插在活性剂分子之间，排列于胶束表面而溶解。凡是有极性基团的长链有机物(如醇类、胺类等)就以这种方式加溶。(3)加溶物以“吸附”于胶束表面的形式而溶解。某些不易溶于水又不溶于烃

类的有机物以及某些染料，都是以这种形式溶解。(4)加溶物被包于非离子型表面活性剂胶束的聚氧乙烯“外壳”中而溶解。酚类化合物属于这类形式的加溶作用。这是非离子型表面活性剂构成胶束的一种特殊加溶形式。

由此可见，加溶作用除随胶束结构的性质不同外，还取决于溶液中胶束的数目。因此它与表面活性剂生成胶束能力的大小，即与临界胶束浓度有关。所以在前节中所讨论的影响 CMC 值的因素，也必然会影响到加溶作用。例如在离子型表面活性剂溶液内，加入无机盐会使 CMC 值降低，因而也增加了加溶作用。以氯化十六烷基吡啶溶液对偶氮苯的加溶为例。在0.001 mol·L^{-1}的活性剂溶液中，加入 0.1 mol·L^{-1} 的氯化钠对偶氮苯的加溶作用将增加十倍左右。对于加溶物本身而言，极性化合物比非极性化合物容易加溶，芳香族化合物比脂肪族化合物容易加溶，而有支链的又比直链的容易加溶。当然，这些仅仅是一般性规律而已，实际中，还是有例外的。

为了深入理解加溶现象，必须弄清胶束的微观结构。最初，Hartely 认为胶束是球状的，碳氢链指向球心，极性基团构成球的表面，如图 3-5(*a*)，其大小在胶体分散体系之间，它的表面性质为极性基所决定。球形模型主要的实验依据是



(*a*) (*b*) (*c*)

图 3-5 胶束的层形和球形结构示意图

(1) 胶束的 CMC 浓度与非极性基团的性质有关，而与亲水基团性质却关系不大。胶团的结构没有出现晶格排列的特征。

(2) 胶束的大小是由活性分子的非极性部分所决定。对直链分子来说，每个胶束的分子数 m，与碳氢链上的碳原子数 n 有以下近似正比关系

$n=12$	$m=33$
14	46
16	60
18	78

(3) 胶束中心的碳氢链是液态，将微溶于水的甲基橙加溶于十二烷基硫酸钠溶液，可以得到深红色溶液。如果胶束内部是固态，就没有这种现象，所以内部应是无序液态。

然而球形模型也有不少问题，例如要把所有碳氢链都容纳在极性基的球面以内，是难于办到的。碳氢链不可避免的要与水分子接触，并且假定球内部碳氢链是相互交叠的，而事实上碳氢链之间存在斥力，相互间最短距离不得小于0.5nm。Hartely 还把球内部看成是液体状态，这也是难于想象，因为极性基已有序排列子胶束表面，而内部却是无序排列，这种可能性似乎不大。

MacBain认为胶束是层状结构，由两层结构组成，在水中极性基团向外，而非极性基团整齐地定向排列，如图 3-5 (b)。此模型的依据是X-射线的衍射实验结果，根据 Bragg 公式可计算出长距离间隔和短距离间隔，加入像苯一类的油溶性物质以后，可以看到长距离间隔的增大，这说明加溶现象存在于胶束的两层之间，而且长间隔随加溶量成线性地增大。这个模型虽有实验依据，但也有一些缺陷。例如在两层的边缘上碳氢基团仍然与水相接触，这不符合能量最低原则。同时每一对平板层之间距离比较远，靠什么力使之联接在一起？这个问题也尚未解决。现在一般认为当活性剂

浓度较稀时，胶束为球形结构。在高浓度时，（至少为10%）为层型结构，如图3-5(b)，这大概是可信的。因为到高浓度时不对称性结构已为流动双折射实验所证实。

Debye从光散射实验结果认为胶束是圆柱型的结构，见图2-5(c)。这既符合X-射线的实验结果，又克服了边缘结构的矛盾。在活性剂浓度较稀时，圆柱体比较短，接近于圆形，随着浓度的增加，圆柱体逐渐加长，最后就成了网状结构，而生成凝胶。

加溶作用有广泛的应用，如日常生活中的洗涤过程，就是靠肥皂分子把油污加溶于胶束之中，当然还有一些其他作用，但是加溶无疑是起了主要作用。有些生理现象也与加溶作用有关。例如小肠不能直接吸收脂肪，但能通过胆汁对脂肪的加溶而将其吸收。近年来还发现有些有机反应必须在胶束存在下才能进行，胶束起着催化剂的作用，称胶束催化。它不同于一般催化剂，而具有酶催化的某些特征，虽然有关机理尚不清楚，但是为有机反应开辟了新的途径。近年来，由于原油来源日益枯竭，引起了世界性的能源危机，最近石油开采中也应用表面活性剂的加溶作用，就是将活性剂注入油层，把地层中残留的原油，用加溶方式带出地层，由此提高了采收率。

§3-6 表面活性剂在固体表面上的吸附

表面活性剂在固体表面上的吸附，在实际应用中具有重要意义。例如洗涤、印染、润湿等都与此现象有密切关系。由于溶液吸附的一些规律在此也仍然适用，所以本节着重讨论活性剂在固体表面上吸附的特殊性。

表面活性剂在固体表面上的吸附，通常有三种类型：第一类，以十二烷基羧酸钠在硫酸钡上的吸附等温线为代表。如图3-6所示。显然这是Langmiur单分子层吸附，但是从实验结果得到的

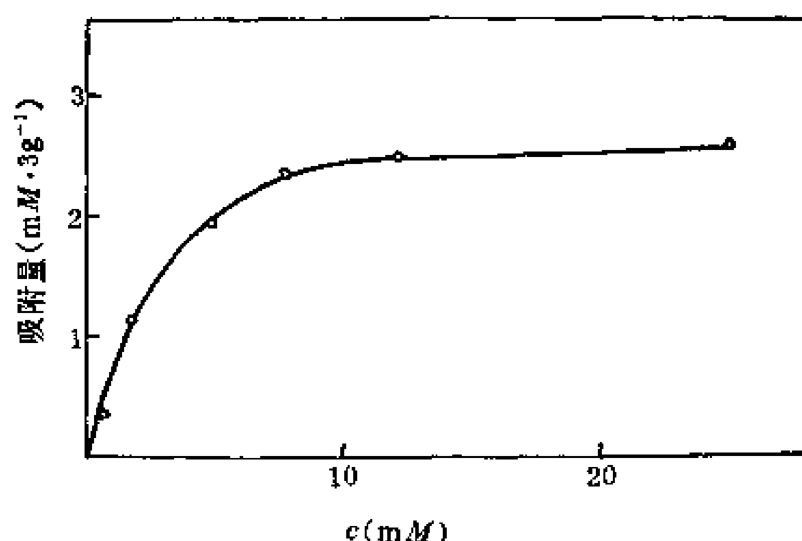


图 3-6 20°C 时十二烷基羧酸钠在硫酸钡上的吸附等温线

每个分子所占面积，要比分子本身的截面积大得多，这大概是由于分子间相互排斥所致。一般长链烷基羧酸盐都属于这种类型。第二类，如图3-7所示的吸附等温线，在吸附趋于平衡前，吸附曲线出现两次台阶形，类似于 BET 吸附等温线。如戊酸、己酸，在石墨或炭黑上吸附，以及十二烷基氯化铵在炭黑上吸附；都属于这种形

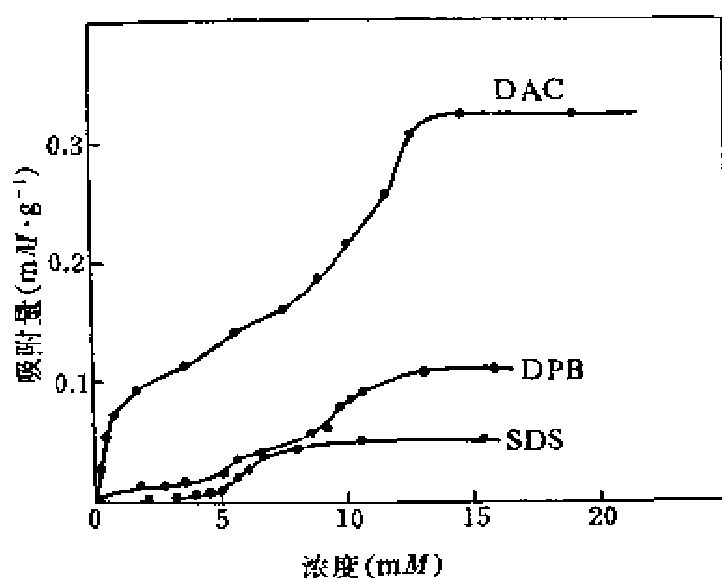


图 3-7 20°C 时 SDS(十二烷基硫酸钠)、DPB(十二烷基溴化吡啶)、DAC(十二烷基氯化铵)在氧化铝上的吸附等温线

式。由最大吸附量计算每个分子所占的面积，皆远小于吸附分子本身应占有的面积。因此可以推论，这类吸附为多分子层的吸附。第三类，吸附等温线比较复杂，如十二烷基硫酸钠和十三烷基羧酸钾在石墨上的吸附等温线，如图 3-8 所示。开始为多分子层吸附形式，到达某一浓度后，吸附量却又下降了。有人认为这种现象是由于表面活性剂浓度较大时，生成胶束的缘故，使其有效浓度相对地有所减少，因此吸附量也逐渐降低。这种说法是有道理的。因为图 3-8 中曲线开始下降时相应的浓度，正好在 CMC 值附近。可是这种说法并没有为大家所接受。

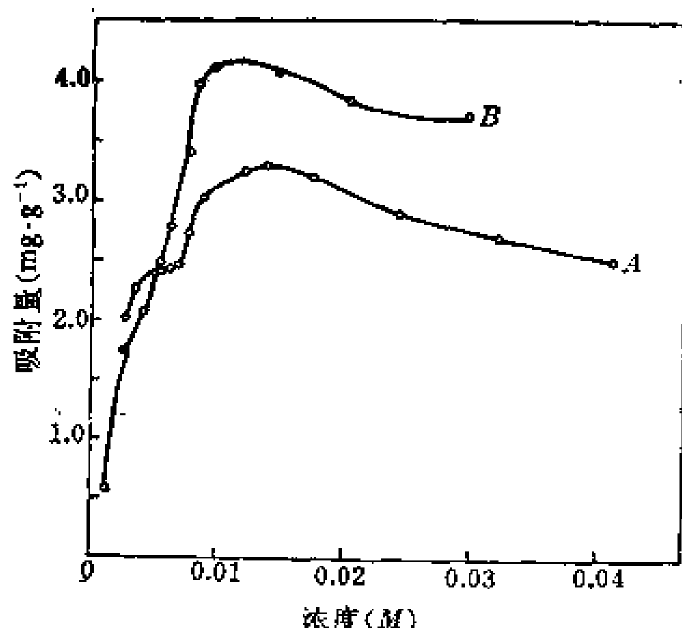


图 3-8　30°C 时十二烷基硫酸钠(线 A)、35°C 时十三烷基羧酸钾(线 B)在石墨上的吸附等温线

以下介绍影响固体表面吸附的各种因素。

1. 温度的影响：对于离子型表面活性剂，当温度升高时，活性剂在固体表面的吸附量降低。这是由于表面活性剂的溶解度随温度升高而增大，所以活性剂分子从固-液界面上逃逸的趋势增加。对于非离子型表面活性剂正好相反，随着温度的升高，在固体表面的吸附量增加，这是由于非离子型表面活性剂的溶解度，随温度的

上升而下降,因而活性剂分子从液相跑到固-液界面上的趋势增加。

2. 表面活性剂的碳氢链长度的影响：不同长度的碳氢链的表面活性剂在固体表面上吸附量不同。一般而言，不论是离子型的，或者是非离子型的，也不论吸附剂的本身性质如何，碳氢链长度较长的活性剂，其吸附量总是比较高，这个规律有相当普遍意义，甚至有些固体表面的性质有很大差异，仍然符合此规律。

3. 吸附剂的极性影响：氧化铝是极性固体，炭黑是非极性固体。在中性溶液中，氧化铝的表面上，阳离子型活性剂(如十二烷基氯化铵)比阴离子型活性剂(如十二烷基硫酸钠)的吸附量大。这是由于氧化铝表面是负电性的缘故。如果用硝酸钍溶液处理氧化铝，氧化铝吸附钍离子以后，氧化铝表面变成带正电荷。因而相反地吸附十二烷基硫酸钠的量要比吸附十二烷基氯化铵多。可是在炭黑表面上十二烷基硫酸钠和十二烷基氯化铵的吸附量相差甚微，而且吸附量也要比氧化铝低得多。这个现象可能是非极性基团朝向固体表面的关系。

4. 溶液的 pH 和外加盐类的影响：二氧化钛、氧化铝、铁钛矿等固体吸附剂，当 pH 增加时，对阴离子型活性剂吸附量下降，而阳离子型活性剂正好相反。产生此现象的原因，是与吸附剂在溶液中的界面性质有关。这些吸附剂在 pH 高时，表面带负电，因此容易吸附阳离子型表面活性剂，在 pH 比较低时带正电，也就比较容易吸附阴离子型表面活性剂。

无机盐的存在会使活性剂的吸附等温线上的平衡浓度下降，外加的无机盐浓度愈大，则等温线的移动距离也愈大，它总是向活性剂浓度低处移动，这是由于外加的盐类会降低活性剂的 CMC 值的缘故。

表面活性剂在固体表面上吸附的最大实际应用，是改变固体表面润湿性。例如大多数矿物是亲水性的，而含量很低，在冶炼前

要先设法提高其品位，靠泡沫浮选即可达到此目的。先将含有Mo、Cu等金属的矿苗，研细成0.1～0.01μm的粉末，倾入大水池内。因为矿末是亲水性的，故沉于池底。若加入一些捕集剂，如黄原酸盐ROCSSNa，当它被吸附后，矿物表面变为憎水性，通入气体，矿末即附在气泡上，升到液面用薄片刮走，矿渣则仍留在池底，这样就可得到高品位的矿苗。

在喷洒农药消灭害虫时，要求农药对植物表面的润湿性好，液体被喷洒在植物表面上易于铺开，水分挥发后，在叶子表面上留下均匀的一薄层药剂，所以在液剂农药中常有少量的表面活性剂作为润湿剂，改进药剂对植物表面的润湿性。这是表面活性剂使固体由原来的憎水表面变成亲水性表面。

§3-7 表面活性剂的HLB值

表面活性剂的应用范围十分广泛，诸如：润湿、起泡、消泡、乳化、破乳、加溶、稳定、絮凝等等。如果要使表面活性剂起到某一种作用，如何从数以百计的表面活性剂中选择最合适的一种，这是一个很实际的问题。可是目前主要靠经验，或者根据实验结果来确定。不过Griffin提出的HLB值的方法，可能是目前比较可行的方案。我们知道表面活性剂是由亲水基团和亲油基团所组成，而亲水性和亲油性的强弱，是影响活性剂性能的主要因素。例如在$C_{16}H_{33}OH$中，—OH基团不足以对抗$C_{16}H_{33}$—基团的亲油性，因此它不具有乳化等性能，而$C_{16}H_{33}OSO_3H$中的—OSO_3H基团的亲水性，能够对抗其亲油性，并使两者恰好平衡。因而表现出有良好的乳化性能。所以每一种活性剂都有一个亲水基团的亲水能力，并对亲油基团的亲油能力具有一定的平衡关系，这种关系称为亲憎平衡值(Hydrophile-lipophile Balance)，即HLB值。

不言而喻，HLB值是个相对值。所以为了制订HLB值，可以

选择某一亲油性强的活性剂，和一个亲水性强的活性剂作为标准，规定以一定数值。例如：规定亲油性强的油酸的 HLB 值为 1，而规定亲水性强的油酸钠的 HLB 值为 18。有了这两个标准值，我们就可以相对地定出每个活性剂的 HLB 值。根据 HLB 值，就可以大致地估计该活性剂适宜于作何用途。图 3-9 表示 HLB 值及其性质之间的一般关系。

例如：OP-9（壬基酚聚氧乙烯醚）有 9 个环氧乙烷链节。其 HLB 值为 12.8。从图 3-9 中知道，它具有润湿、洗涤和乳化的性能。必须注意的是：HLB 值的确定，仅仅是从活性剂本身的性质出发，而没有考虑到活性剂与水相，以及它和另一相（例如油、气、固）的相互作用，而实际上这些相互影响，往往远比活性剂本身性质来得重要。所以只有当心中无数，不知该采用何种活性剂时，可以用 HLB 值来帮助考虑，但绝不能以它作为唯一依据。所以要选择最理想表面活性剂，单靠 HLB 值的数据是不够的。

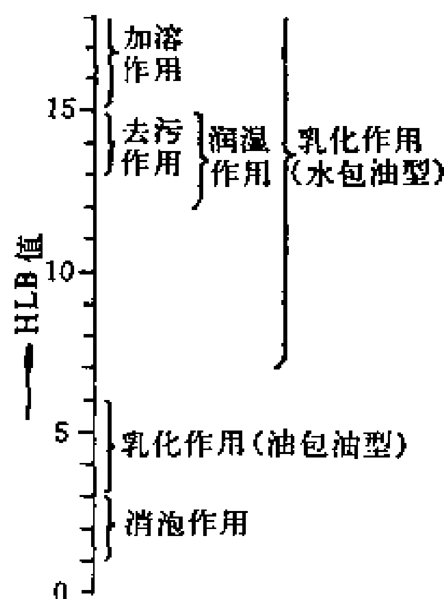


图 3-9　表面活性剂的 HLB 值与性质的对应关系

如果需要迅速确定某一活性剂的 HLB 值，而就近又无数据可查时，可以采用一种称做溶度法的方法，来取得 HLB 的近似值，就是在常温下把活性剂溶于水中，然后根据所产生的各种不同现象，来估计表面活性剂的 HLB 值。如表 3-3 所示。

这种方法虽有例外，但毕竟是一种快速的方法。另外还有两种计算活性剂的 HLB 值的方法。

1. 基数法：适用于计算阴离子型和非离子型活性剂的 HLB

表 3-3　表面活性剂的 HLB 值与在水中溶解性

加入水后的性质	HLB 范围
不分散	1～4
分散性不好	3～6
激烈振荡后成乳色分散体	6～8
稳定乳色分散体	8～10
半透明到透明分散体	10～13
透明溶液	13以上

值，其计算公式为

$$HLB=\Sigma H-\Sigma L+7 \qquad (3\text{-}7a)$$

式中：ΣH 为活性剂中亲水基基数总和，ΣL 为活性剂中亲油基基数总和。

在表 3-4 中列出各种活性剂的H 值和L 值，将这些值代入上式，就可以求出 HLB 值，这种方法对聚氧乙烯醚类活性剂的计算，往往结果偏低。

表 3-4　亲水基团和亲油基团的基数

亲水基	H	亲油基	L
OSO_3Na	38.7	$-\overset{\vert}{C}H$	0.475
$-COOK$	21.1	$-CH_2-$	0.475
$-COONa$	19.1	$-CH_3$	0.475
$-SO_3Na$	11	$=CH-$	0.475
$-COO(R)$	2.4		
$-COOH$	2.1		
$-OH$	1.9		

例1　计算十二烷基硫酸钠的 HLB 值，查表中数值得

$$HLB=38.7-(12\times0.475)+7=40$$

例2　计算十二烷基磺酸钠的 HLB 值，查表中数值得

$$HLB=11-12\times0.475+7=12.3$$

2. 重量百分数法:本法适用于计算有聚氧乙烯基的非离子型活性剂的 HLB 值,计算式为

$$\mathrm{HLB}=\frac{\text{亲水基重量}}{\text{亲水基重量}+\text{亲油基重量}}\times 20 \qquad (3\text{-}7b)$$

例 3 计算 OP-10(壬基酚聚氧乙烯醚-10)的 HLB 值。

其分子式为: C_9H_{19}-⟨◯⟩-$O(CH_2CH_2O)_{10}H$

亲水基重量 $=O(CH_2CH_2O)_{10}H=457$

亲油基重量 $=C_9H_{19}$-⟨◯⟩$=203$

$$\mathrm{HLB}=\frac{457}{203+457}\times 20=13.9$$

在实际工作中所使用的活性剂往往是复合的,是用几种活性剂混在一起。遇到这种情况,只要知道每一种活性剂单独存在时的 HLB 值,按下列公式,即可求得复合活性剂的 HLB 值。例如:若有 x、y、z 三种活性剂,其 HLB 值分别为 a、b、c,其重量分别为 X、Y、Z。则混合活性剂的 HLB 值应为

$$\mathrm{HLB}=\frac{aX+bY+cZ}{X+Y+Z} \qquad (3\text{-}7c)$$

用计算得的 HLB 值毕竟是不够可靠,最好的方法当然是直接从实际使用中评选。如果一定需要某种活性剂的比较确切的 HLB 值,也可以通过实验方法来求得。目前,测定 HLB 值的方法比较多,这里介绍两种常用方法。

1. 分布系数法[注]:将水和油放在一起,通常采用水和辛烷。再加入表面活性剂,使其在油相和水相之间达到平衡,然后测定表面活性剂在水中的浓度(c_W),和在油相中的浓度(c_O),将所求得

[注] J. T. Davies, *Proc. Intern. Congr. Surface Activity* 2nd., (1957) 426.

的浓度代入下式，就可以计算得 HLB 值。

$$(HLB-7)=0.36\ln(c_W/c_O) \qquad (3\text{-}8a)$$

表 3-5 常用表面活性剂的 HLB 值

化学组成	商品名称	HLB
油酸		1
失水山梨醇三油酸酯	Span 85	1.8
失水山梨醇硬脂酸酯	Span 65	2.1
失水山梨醇单油酸酯	Span 80	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span 60	4.7
聚氧乙烯月桂酸酯-2	LAE-2	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span 40	6.7
失水山梨醇单月桂酸酯	Span 20	8.6
聚氧乙烯油酸酯-4	OE 4	7.7
聚氧乙烯十二醇醚-4	MOA 4	9.5
二[十二烷基]二甲基氯化铵		10.0
十四烷基苯磺酸钠	ABS	11.7
油酸三乙醇胺	FM	12.0
聚氧乙烯壬基苯酚醚-9	OP-9	13.0
聚氧乙烯十二胺-5		13.0
聚氧乙烯辛基苯酚醚-10	Triton X-100 (Tx-10)	13.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 60	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 80	15.0
十二烷基三甲基氯化铵	DTC	15.0
聚氧乙烯十二胺-15		15.3
聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸单酯	Tween 40	15.6
聚氧乙烯硬脂酸酯-30	SE 30	16.0
聚氧乙烯硬脂酸酯-40	SE 40	16.7
聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸单酯	Tween 20	16.7
聚氧乙烯辛基苯酚醚-30	Tx-30	17.0
油酸钠	钠皂	18.0
油酸钾	钾皂	20.0
十六烷基乙基吗啉基乙基硫酸盐	阿特拉斯G263	25～30
十二烷基硫酸钠	AS	40

[注] 表中化学名称后的阿拉伯数代表氧乙烯基团数。

本法的缺点是在测定过程中，应注意避免发生加溶和乳化现象。事实上一个活性剂不起这些作用是很困难的。同时要正确测定活性剂的浓度，也不是一件容易的事。

2. 气液色谱法[注]：在色谱法中分离一混合物的能力，决定于基质对各组分的极性能力的大小。若用一标准的混合物，那么根据基质的分离能力，就可以标定基质的极性大小，所以用表面活性剂为基质，用色谱法作为工具，测定分离某混合物的能力可作为HLB值的一种度量。这种方法大多用于非离子型表面活性剂的测定。将它作为基质，固定在载体柱上，注射入等体积的乙醇和己烷的混合物 3 μL，一般用乙醇和己烷，有时也可用其它混合物。作为基质的表面活性剂的极性，可定义为此两组分在色谱柱上的保留时间比为

$$\rho = R_{etoh}/R_{hex} \tag{3-8b}$$

式中 R_{etoh} 和 R_{hex} 分别代表乙醇和己烷的保留时间，ρ 值除与表面活性剂本身性质有关外，还随温度而改变，通常采用 80°C，对于非离子型的活性剂，如平平加类（聚氧乙烯脂肪醇醚），OP类（壬基酚聚氧乙烯醚）等，ρ 与 HLB 值之间都是一条直线关系，它们之间的关系为

$$\mathrm{HLB} = 8.55\rho - 6.36 \tag{3-8c}$$

通过实验测定求得 ρ 值，利用上式就可以通过计算而得出活性剂的HLB值。

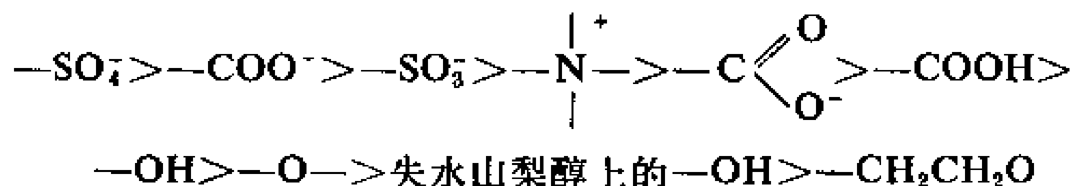
§3-8 表面活性剂的性质与分子构型

活性剂分子的构型与其性质之间有一定关系，可是在目前这方面知识还十分贫乏，只能介绍一些肤浅经验规律。

〔注〕 P. Becher, R. L. Birkman, *J. A. O. C. S.*, 41(1964)169.

1. 亲水基团和亲油基团的亲水亲油能力强弱

根据经验，表面活性剂的亲水基团的亲水性强弱的次序如下



—OH>—O—>失水山梨醇上的—OH>—CH_2CH_2O

亲油基团的亲油性强弱的次序如下

烷烃基>烯烃基>带脂肪族链的芳香族>

芳香烃基>—(C_3H_6O)—

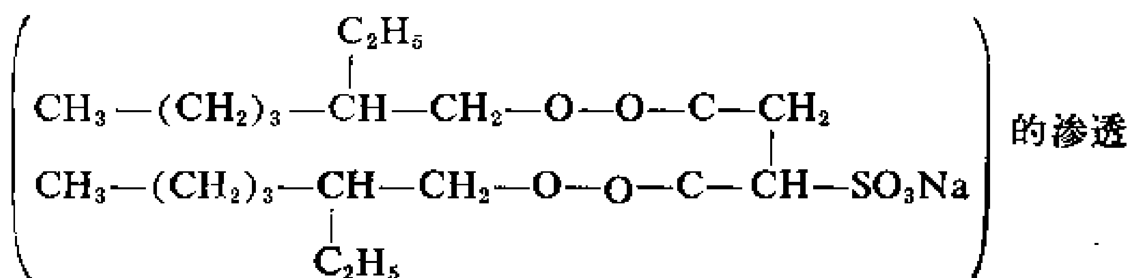
必须注意，上述次序只有当亲油基分子量或碳原子数相同时，才正确。

表面活性剂的基团结构性质的强弱次序，对于正确使用活性剂有一定指导意义。根据实际需要的 HLB 值，参照上述次序，就可合成或选用适宜的表面活性剂。

选择活性剂的憎水基团时，还应当考虑它的结构与油相的组成结构，根据相似相溶原理，在结构上应与油相组成越相似越好。如污垢中的油大多数是脂肪酸类，所以不能选用只带有芳香族的亲油基的表面活性剂作为洗涤剂。

2. 亲水基团位置的影响

亲水基团的位置处在碳氢链末端的洗涤能力，比在中间的要强。相反地在中间的却有很好的润湿能力和渗透能力。例如，十八烯醇硫酸酯钠盐 $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OSO_3Na$ 是很好的洗涤剂，而琥珀酸二酯磺酸钠(OT)：

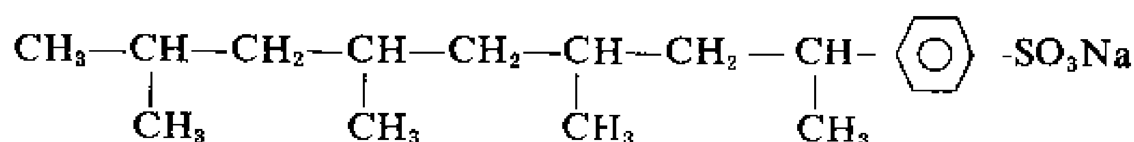


的渗透

能力极好，而洗涤能力极差，对于起泡能力，也是极性位置在中间的好。在含有苯环的表面活性剂中，亲水基在苯环上的位置不一样，也有不同的影响，例如在下列结构中：$C_{12}H_{25}$—⟨苯环⟩（邻位 SO_3Na）、$C_{12}H_{25}$—⟨苯环⟩—SO_3Na 以及 $C_{12}H_{25}$—⟨苯环⟩（间位 SO_3Na），在对位上洗涤能力最强，而在邻位上润湿能力最好，间位次之，对位最差。

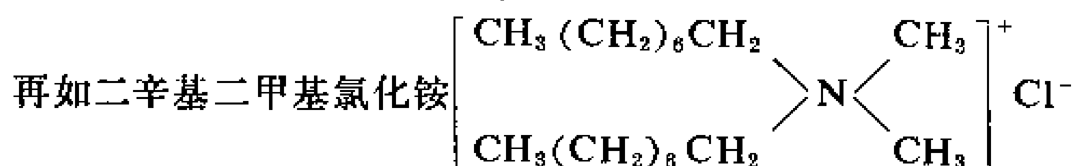
3．亲油基团中支链的影响

对于具有同一亲水基团的表面活性剂，在碳原子数相同的情况下，有支链的渗透力大，无支链的洗涤能力大。例如正十二烷基苯磺酸钠 $C_{12}H_{25}$—⟨苯环⟩—SO_3Na 与四聚丙烯苯磺酸钠

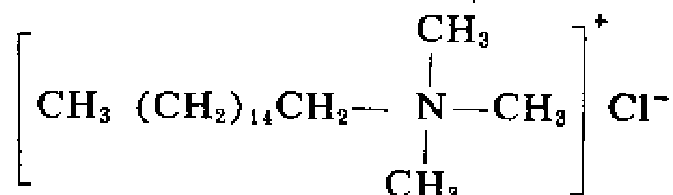


相比前者有较大的去污力，而后者由于有分枝结构，所以润湿和渗透能力较大，而去污能力较差。

再如二辛基二甲基氯化铵



与同分子量的正十六烷基三甲基氯化铵



相比，后者洗涤能力较好，而前者润湿涤能力和渗透能力较好。

4．分子量的影响

对于同一类型的表面活性剂，若憎水基团中碳原子数增加，则

CMC 值及溶解度皆随之而减少，降低表面张力的能力却有所增强，因此它的洗涤、乳化、分散作用都比较好。相反地，分子量较小的活性剂，其润湿、渗透作用比较好。以烷基苯硫酸钠为例，其洗涤能力按如下次序：$C_{16}H_{33}SO_4Na > C_{14}H_{29}SO_4Na > C_{12}H_{25}SO_4Na$，而润湿能力以十二烷基硫酸钠为最好。在不同品种的活性剂之间，也是分子量较大的活性剂，其洗涤等性能一般较好。

离子型表面活性剂，具有一定的亲水和憎水基团结构，如果要求具有固定的 HLB 值，那么它的分子量就不能随意变动，对于非离子型表面活性剂就没有这一限制，它既可改变分子量又可保持 HLB 值不变。以聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段共聚物 (pluronics) 为例，即 $HO(CH_2CH_2O)_b \cdot (CH_2CHCH_2O)_a \cdot (CH_2CH_2O)_cH$，如果聚氧乙烯多则亲水性强，聚氧丙烯多则亲油性强，只要两者比例不变，就可保持一定的 HLB 值。因此可以得到具有不同分子量，而 HLB 值相同的表面活性剂。当分子量达几千时，就成为高分子表面活性剂，它们大多数用于破乳，例如我国油田广泛使用的 Sp169、2070、Bp121 等就是这一类嵌段共聚物。当分子量超过一百万时，则属于超高分子量的表面活性剂，主要用于絮凝和破乳。这些化合物的粘度很高，而降低表面张力的能力极差。

§3-9 不溶性薄膜

将一滴油滴在干净的水面，可能有三种情况：(1)油滴停在水表面上出现一个"透镜"形状的液滴。如图 3-10 所示，液滴不展开。(2)展开成一薄膜，均匀分布在表面上，并有光的干涉色彩，形成有一定厚度的双重膜 (duplex film)。双重膜有两个界面，即膜-液、膜-气。这两个界面各有自己独立的界面张力。(3)展开成一单分子层薄膜，多余部分则形成"透镜"形状的液滴，如图 3-11 所示。

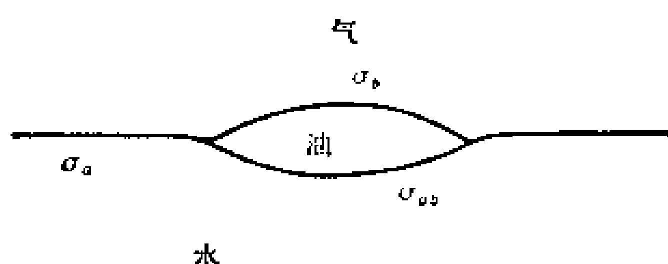


图 3-10　一滴不铺展的油在水面上

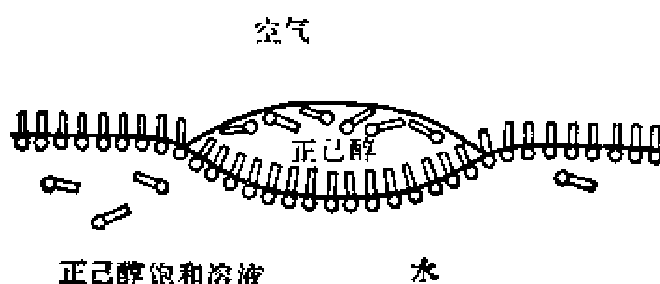


图 3-11　正己醇在水面上的展开

上述情况，可以通过在恒温恒压下，体系的表面自由能的变化来说明。

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial A_W}\right)dA_W+\left(\frac{\partial G}{\partial A_O}\right)dA_O+\left(\frac{\partial G}{\partial A_{WO}}\right)dA_{WO} \quad (3\text{-}9)$$

式中下标W代表水，O代表油，σ_W 和 σ_O 分别为水、油的表面张力，σ_{WO} 为水、油间的界面张力，A 代表表面积，因为 $-dA_W=dA_O=dA_{WO}$，同时，已知 $\left(\frac{\partial G}{\partial A_W}\right)=\sigma_W$、$\left(\frac{\partial G}{\partial A_O}\right)=\sigma_O$、$\left(\frac{\partial G}{\partial A_{WO}}\right)=\sigma_{WO}$。若令 $\left(\frac{\partial G}{\partial A_O}\right)=-S_{O/W}$，则式(3-9)变为

$$S_{O/W}=\sigma_W-\sigma_O-\sigma_{WO} \quad (3\text{-}10)$$

式中 $S_{O/W}$ 为展开系数，$S_{O/W}>0$ 表示油能在水上自动展开，此时体系的表面自由能降低 $(\delta G)<0$，这就是上述第二种情况。若 $S_{O/W}<0$，则 $\delta G>0$，表示不能自动展开，这就是上述第一种情况。表 3-6 列举几种有机物在水面上的展开系数。苯、长链的醇、

表 3-6　20°C 时在水面上的展开系数

化　合　物	$S_{o/w}$	化　合　物	$S_{o/w}$
异戊醇	44.0	硝基苯	3.8
正辛醇	35.7	己　烷	3.4
庚　醇	32.2	邻溴甲苯	−3.3
油　酸	24.6	二硫化碳	−8.2
苯	8.8	二碘甲烷	−26.5

酸、酯等都能在水面上展开，属于第二种情况。当它们的量过多，就出现第三种情况。而 CS_2 和 CH_2I_2 等不能在水面上展开，只能形成"透镜"状油滴，属于第一种情况。

表 3-6 是纯液体在水面上的展开系数，若令两液体长时间接触，还会发生相互溶解而逐渐达到相互饱和，引起表面张力变更，展开系数也随之而异。在表 3-7 就是说明这种变化，σ'_W 和 σ'_O 分别

表 3-7　在水面上长时间接触后的展开系数

	σ'_w	σ_o	σ'_o	σ_{wo}	$S_{o/w}$	$S_{o'/w'}$
苯	62.36	28.85	28.82	35.03	8.84	−1.49
己醇	28.5	24.8	21.7	6.8	41.2	−3.0

表示两液体相互饱和后的水和油的表面张力，$S_{O'/W'}$ 是相互饱和后的展开系数，$\sigma_W=72.75\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$。以己醇为例，由于 $S_{O/W}>0$，将己醇滴在水面上会自动展开。经过一段时间，己醇会慢慢溶解在水中，使水的表面张力从 72.75 降到 28.5。这时 $S_{O'/W'}<0$，因此已展开的己醇又重新聚集在一起，形成"透镜"状油滴，如上述第三种情况。

以上讨论的是长链的醇、酸等化合物，因为它们的亲水性不强，所以不溶于水，只能在水面上展开，形成单分子层的不溶性薄膜。这些不溶性物质的亲水基团向水，而憎水基团排列于水面，因

为它不溶于水，所以不能用 Gibbs 吸附公式来讨论它的物理化学性质。

不溶性薄膜的分子在足够大的水面上能自由移动，在室温下它的速度为 $20\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$，与普通气体的速度相仿。其实它还有许多性质与三维空间的物理性质一样，我们称单分子层的分子性质为二维空间性质。研究不溶性薄膜的实验方法有以下三种。

1. 表面压

在干净的水面上，滴加一滴不溶物，它将向四周扩散，直到均匀为止。在扩散过程中，如果在水面上有一非常薄的长度为 l 的浮片，由于不溶物分子在水面上自由运动，对单位长度浮片会有一推动力 π，使浮片移动距离 dx，因此对浮片所做的功为 $\pi l dx$。浮片移动了 dx 以后，不溶物的膜增加的面积为 $l dx$，所以体系的自由能减少了 $(\sigma_0-\sigma)l dx$，这也就是体系所做的功。其中 σ_0 为纯水表面张力，σ 为加入不溶物后的界面张力，所以

$$\pi l dx=(\sigma_0-\sigma)l dx$$

$$\pi=\sigma_0-\sigma \tag{3-11}$$

从分子运动的观点看，由于不溶性分子在水表面上(即二维空间)自由运动，对浮片碰撞产生的二维压力，称为表面压，即单位长度上施加的力。表面压的数值等于纯水表面张力与膜界面张力差值，因为 $\sigma_0>\sigma$ 所以浮片被推向纯水一边。

初看起来，表面压的数值不会很大，最多是 $70\ \text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右，其实不然，若膜厚为 10Å，那么 $1\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的压力，相当于三维空间的压力为

$$\frac{1}{10\times10^{-8}}=1\times10^{7}\text{dyn}\cdot\text{cm}^{2}=10\ \text{atm}$$

这个数值是相当可观的，因此在三维空间的高压条件在二维空间也能得以实现。通常在恒温下测定三维空间的气体压力和体积关

系曲线，与在恒温下测定二维空间面积 A 和表面压关系曲线非常相似。

表面压可以通过水和不溶物薄膜溶液的表面张力的测定来计算得到，但是测定方法要适应不溶物薄膜的表面。当前最常用的方法是膜天平法，又称 Langmiur 天平，如图 3-12 所示。在一个

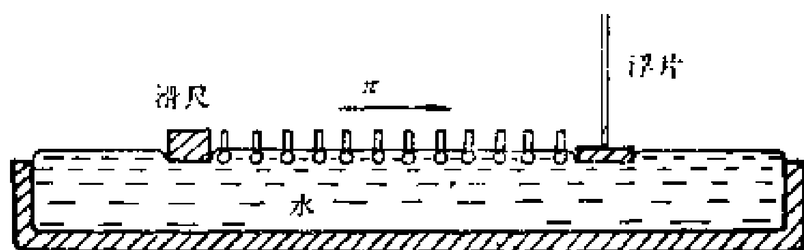


图 3-12 Langmiur 天平的原理

长方形盘中装满干净的水，让不溶性单分子膜直接铺展在滑尺与浮片之间的水面上。浮片与扭力秤相连，因此可以通过测量作用于浮片上水平方向的力，来直接测定膜的表面压。膜的面积可以通过移动滑尺与浮片之间位置来改变。实验要求膜必须完全处在滑尺与浮片之间，不允许有任何遗漏。为此，水槽边、滑尺、浮片等都是必须憎水的，而且水面要略高于水槽边。如果是亲水性材料制成，如玻璃等，就要预先涂上薄薄的一层石蜡，或憎水的有机硅材料。浮片的两端用铂箔与槽边相连。实验时要特别注意铺展前水的表面要十分清洁，除了用二次蒸馏水外，在浮片前后，还要用涂了石蜡的滑尺，把水面刮干净。把要研究的物质溶于纯苯或石油醚中，配成约 0.1% 溶液。(苯作溶剂虽较普遍，但苯能略溶于水，不如石油醚好。)用微量吸量管吸取上述溶液 0.01ml，滴加在水面上，由于溶剂迅速挥发，溶质分子在水面上铺成一薄膜。将滑尺沿槽边移动，改变膜的面积，膜将浮片推向后边。利用联接在浮片上的金属扭丝，将浮片又扭回到原来位置。此金属丝事先已经过校正，因

此从扭转角度可以算出膜对浮片所施加的力，这个力除以片长度就可以求得每厘米上所施加力。现代精密仪器可测到 0.01mN·cm^{-1}。从溶液的浓度和所用的量，可以算出膜中所含的分子数，以及每个分子所占有的面积 a 及分子长度。总之改变滑尺位置，分子所占面积也随着改变，同时藉扭力秤测得表面压，这样重复多次，就可以求得膜的表面压与每个分子所占面积之关系，这些数据是研究膜性质的最基本数据。

2. 表面膜电位

在多相体系中，相的界面上总存在电位差。表面膜电位是指，由于膜的存在，引起水与空气的电位变化。可以采用空气电极法来测定表面膜电位，其装置如图 3-13 所示。空气电极就是一根惰

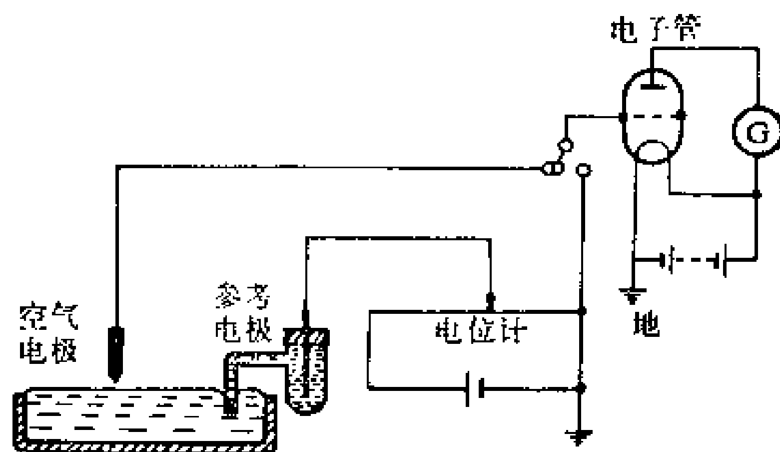


图 3-13 空气电极法测膜电位

性金属丝上，涂了一层放射性物质(如钋)，使电极与膜间的空气能导电。电极离水面约 1～2 mm，参比电极是 Ag/AgCl 电极，并与电位计相连。实验时，先测量水面电位 $V_{水}$，然后让不溶膜铺展在水面上，重新测得膜电位 $V_{膜}$，表面膜电位就是二者之差为

$$\Delta V = V_{水} - V_{膜} \tag{3-12}$$

改变膜的面积 A，重复上述实验，就可以得到 ΔV 与 A 的关系。表面膜电位的测定对于了解分子在表面上的定向知识是很有用的。

若把膜当作一块平行板电容器，则可近似地表示为

$$\Delta V = n\mu\cos\theta/\varepsilon \tag{3-13}$$

式中 n 是单位面积上成膜物质的分子数，μ 是膜分子偶极矩，θ 为偶极分子对法线的倾斜角度，ε 是膜的介电常数，从分子结构式以及 μ 值可以推测分子在膜上是如何排列的。

通过测定膜电位还可以了解表面膜是否均匀。若表面膜分布不均匀，膜的分子以两相存在，或微微吹动表面时，表面电位就有很大的波动。

3. 表面膜的流变性

表面粘度 η_s 是指单分子膜在水表面上的流动性，与表面电位一样也是个差值。通过表面粘度的测定就能很容易了解表面膜的物理状态。有两种测定表面粘度的方法：一种是表面狭缝粘度计，它将液面分成两部分，一边是纯水表面，另一边是不溶膜，中间留一窄缝，这相当于一支二维毛细管，在固定表面压力下，使膜自一边通过窄缝挤到纯水表面的一边去，测得流速就可算出表面粘度。另一方法是扭摆转动阻尼法，它是将一个白金薄盘（或环）放在液面上转动，测定液面对摆动的抑止速度，其装置如图 3-14，测定时令摆盘正好与水面接触，然后使盘在表面上转动，从干净的水面和铺上膜后的转动速度，就可算出表面粘度公式，其公式如下

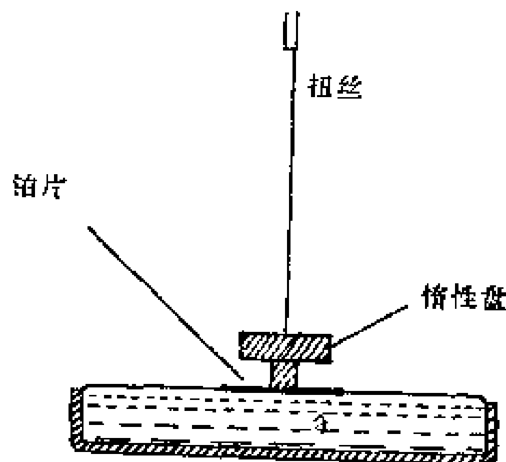


图 3-14 扭摆转动阻尼法测定装置示意图

$$\eta_s = \left(\frac{\tau I}{4\pi^2}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{a^2}-\frac{1}{b^2}\right)\left(\frac{\lambda}{4\pi^2+\lambda^2}-\frac{\lambda_0}{4\pi^2+\lambda_0^2}\right) \tag{3-14}$$

式中 a 是白金摆盘的半径，b 为成膜物质所占圆形面积的半径，即

容器半径，λ 和 λ_0 分别为有膜和无膜时摆的振幅衰减率的自然对数。I 为摆的转动惯性动量，扭力系数是 $\tau(\tau=4\pi^2I/P_a^2$，P_a 是摆在空气中的周期)。摆动式的表面粘度计虽然型式多样，但基本原理是一致的。单分子层表面粘度一般在 $10^{-6}\sim10^{-3}kg\cdot s^{-1}$ 之间，若膜厚度是 $10^{-9}m$，则相当于液体粘度为 $10^{3}\sim10^{6}kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$ 之间，这个粘度是很大的。有不少不溶性薄膜，特别是蛋白质，还具有粘弹性，就需要用特制流变仪来测定。

表面粘度的数据对于研究膜的相变和膜中分子间相互作用，以及泡沫、乳状液的稳定性等，是极其重要的。

§3-10 膜的二维空间

与三维空间的固、液和气态相类似，二维单分子膜也是以不同的物理状态存在，物理状态是由膜分子之间横向粘附力决定的，同时还受温度、极性基团的离子化和基质的 pH 等因素的影响，基质是指单分子膜下面溶液，单分子膜大致有以下几种状态。

1．凝聚膜(固态膜 S)

硬脂酸、棕榈酸等高级直链脂肪酸属于这一类。分子是紧密地定向排列于水面，由于碳氢链之间有很强的凝聚力，在室温下也能凝聚，所以即使水的面积很大，分子间也不会完全分开，膜上的分子总是以一群群“小岛”状浮在表面。由于分子间有很强的凝聚力，所以在表面压很低的情况下，只要稍稍加压，分子就很快密集起来，如果强行增加压力，固态膜就会消亡或弯曲。因此每一种固态膜都有一崩坍压力(collapse pressure)。凝聚膜的表面密度很大，压缩系数很小，所以它的性质有些像三维空间的固体。以铺展在水面上的硬脂酸为例，绘制表面压力 π 与每个分子所占面积 a 图，即图 3-15。开始时它的表面压为 0.25 $mN\cdot m^{-1}$，只要硬脂酸分子所占面积大于 20.5Å^2·分子$^{-1}$，其表面压始终保持在 0.25 mN·

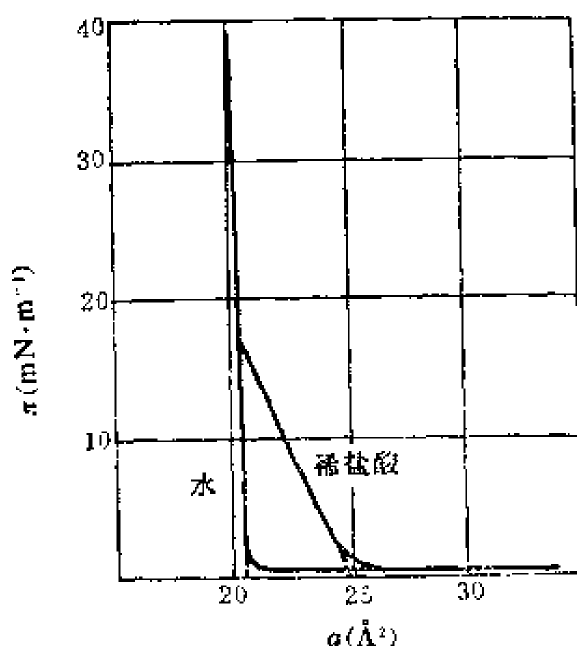


图 3-15　硬脂酸在水面和稀盐酸液面上的状态

m^{-1}。当压缩到小于 20.5$Å^2$ 时，表面压力就迅速上升。对于直链同系物，无论碳氢链多长，都有相同结果。这种现象只能解释为硬脂酸分子直立在水面上，极性基伸向水面下，碳氢链朝向空气。根据 X-射线分析，脂肪酸的横截面为 18.5$Å^2$，这比 20.5$Å^2$ 小得多，这种差别可能是由于成膜分子亲水基团的水化作用引起的，处在水面上的分子不像固体那么紧密排列，也可能不是绝对地垂直于水面。

2. 气态膜G

若每个成膜分子所占面积很大，有很大活动面积（$a>4000Å^2$），而表面压很小（$\pi<0.1mN\cdot m^{-1}$）。那么，在这种条件下，分子本身所占面积以及相互间凝聚力，都可以略而不计。

绘制十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 在水面上的 π-a 曲线，如图 3-16 所示。与三维空间的 p-V 图相比较，这类似于理想气体性质。所以可称为二维理想气体，是理想气态膜，用 $\pi a=kT$ 来表示，式中 k 为 Boltzmann 常数，a 为在表面压 π 时，每个分子所

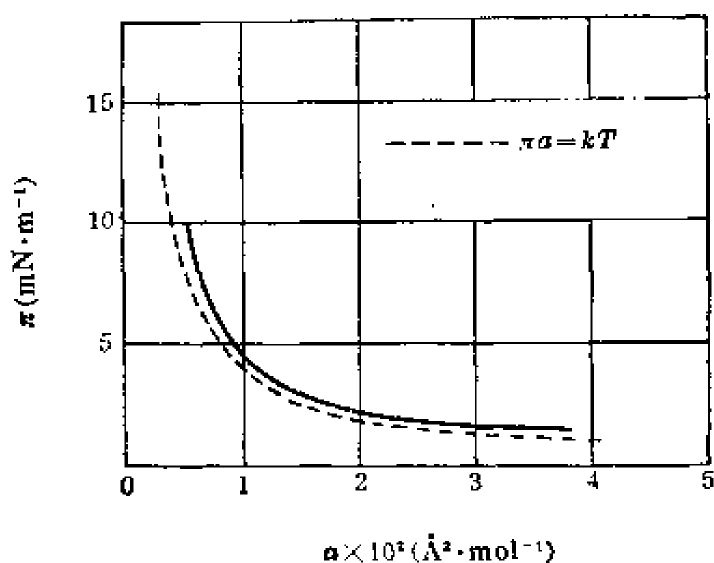


图 3-16　在 20°C时，CTAB 在水面上的 π-a 曲线

占面积。

若将气态膜进一步压缩，其 π-a 曲线如图 3-17 所示，当分子所占面积处于 g—I 之间，π 保持不变。当面积减少到小于 I 点时，π 又开始上升。这种性质和三维空间的液体蒸气压力图相似。

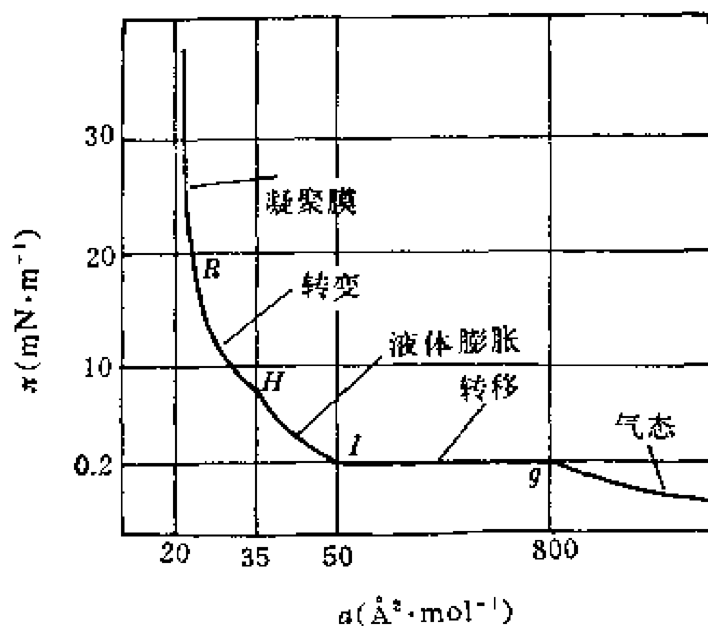


图 3-17　在 14°C 时，十四酸铺在 0.1mol·L⁻¹HCl 上的 π-A 图

所以可以将 gI 段的 π 作为膜的饱和蒸气压。它代表两相平衡状态。可以通过表面电位来证实。将空气电极在沿表面移动，ΔV 的变化很大，这表示膜不均匀。在 I 点时如果进一步压缩，不溶性膜可以是液态的，也可以是固态的，这取决于膜本身的性质。

3. 液态膨胀膜 L_e

油酸铺展在水面上所形成的膜就是一个典型的液态膨胀膜，这时每个分子所占面积要比凝聚膜大，但分子间也是凝聚的，其性质如三维空间的液体，但能高度压缩。油酸有双键结构，可以减少分子之间的凝聚，所以比饱和碳氢链的脂肪酸具有更大 a 值。在活动面积很大时，油酸分子彼此是分离的，碳氢链躺在水面上，只有在逐渐压缩时，具有双键的碳氢才逐步定向地垂直于水面。

关于 L_e 膜的压缩过程，也可以用图 3-17 中 π-a曲线来说明，从 g 点到 I 点为气-液共存的两相区，I点之后完全为液态膨胀膜。从 I 点到 H 点是液态膨胀膜的逐步压缩区域。Langmiur 认为 L_e 膜是一种极薄(15～20Å) 的双重膜，其上层是与空气接触的碳氢链，碳氢链之间有引力，可以作为液相，下层是单分子层的极性基团，仍保留有气态性质，可用非理想气体公式表示，即

$$\pi_p(a-a_0)=kT \tag{3-15}$$

式中 π_p 为极性基团对 π 的贡献，a_0 为极性基本身所占面积。与气态膜的状态方程式相比，除了需要减去极性基本身所占面积外，其性质是一致的。碳氢链之间吸引力为 π_0，它与 π_p 的方向相反，而测得的表面压 π 应为此两力之和

$$\pi=\pi_p+\pi_0$$

由此得

$$(\pi-\pi_0)(a-a_0)=kT \tag{3-16}$$

此式为液态膨胀膜的状态方程式，π_0 是负值，因为它的方向正好与 π 相反。这公式与三维气体的 van der Waals 公式相似。

4. 转变膜 I

将液态膜压到 R 点以后，逐步转变为凝聚膜，这个转变不是一下子完成的，而是有一个中间过渡状态，这就是转变膜，若以空气电极沿表面移动，ΔV 值有很大波动，说明这种膜是不均匀的。Langmiur 认为转变膜中存在着一种分子群，或称二维胶团。胶团之间性质与气态相似，如进一步压缩可得液态凝聚膜。如在膜上总分子数为 n，有 n_b 个胶团，每个胶团有 b 个分子，L_e 型的分子数为 n_e 个，则

$$n_e + bn_b = n$$

若膜的总面积为 A，则可得

$$A = na = n_e a_I + n_b b a_R$$

a_I 和 a_R 分别为在 I 点和 R 点时每个分子所占面积，即得

$$n_b = n(a - a_I)/b(a_R - a_I) \tag{3-17}$$

每个胶团的表观面积为 $a_b = A/n_b$，故

$$a_b = ba(a_R - a_I)/(a - a_I)$$

胶团的状态方程式为

$$\pi_b(a_b - a_m) = kT \tag{3-18}$$

a_m 是每个胶团所占面积，$a_m = ba_R$，将 a_b 代入上式得

$$\pi_b b a_I (a_R - a)/(a - a_I) = kT \tag{3-19}$$

而

$$\pi = \pi_b + \pi_I$$

故最后为

$$(\pi - \pi_I) b a_I (a_R - a)/(a - a_I) = kT \tag{3-20}$$

式 (3-20) 是转变膜的状态方程式，从图 3-17、中可得十四酸的 b 约为 10，即胶团由十个分子所组成。

5. 液态凝聚膜 L_S

将转变膜再压缩可得液态凝聚膜，在图 3-17 的 π-a 曲线压缩到 R 点以后，得一近似直线，此时状态即为液态凝聚膜，其压缩

系数比 L_e 和 I 小得多，但比固态膜要高，可用下式表示

$$\pi = b - Ca \tag{3-21}$$

式中 b 和 C 两者皆为常数，液态凝聚膜与固态膜之差别在于前者的极性基团成膜以后还带有一些水分子，当压缩时，这种水分子会被逐渐挤走，最终形成了固态膜。

膜的类型与分子的构型有密切关系，如直链的酸、醇化合物，当链较长而温度又较低时，可得 S 膜或 L_S 膜。若链较短或温度较高时，可得 L_e 膜或 I 膜，甚至得 G 膜。如十四酸、十六酸在高温时出现 L_e 和 I 膜，在低温时则不出现这两种膜。对碳数少于十二的酸，在常温下就不能压缩成凝聚态的膜。一般地说，每增加一个 CH_2，相当于降低温度 5° 的效果。

膨胀膜的形成直接取决于分子的构型，例如分子的极性基团不止一个，如不饱和脂肪酸、羟基酸等，又如一个分子上有几个碳氢支链的，如甘油三硬脂酸酯等。这些分子在水面上很难整齐排列，因而形成膨胀膜。这是因为分子间的碳氢链有一定斥力的关系。还像直链型的反-二十二烯酸形成凝聚膜，而弯曲的顺-二十二烯酸形成明显的膨胀膜。

如果膜是电离的，那么基质的 pH 能影响膜的性质，如脂肪酸在碱性溶液为基质的表面上，形成气态和膨胀膜的温度比较低。同时，基质中的高价离子存在，如 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 等，会改变膜的状态，例如以脂肪酸构成的膜，与水中的 Ca^{2+} 反应，生成不溶性的钙皂，所以形成明显的凝聚膜，即使在温度较高情况下也仍然如此。

§3-11 不溶性薄膜的实际应用

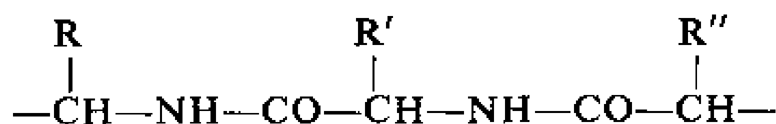
二维空间的应用是多方面的，特别是在生物学科中，下面略举数例。

1. 降低水蒸发速度

在干燥地区及炎热地带，水池和水库中水的蒸发速度较快，如果在水面上铺上一层单分子不溶性薄膜，就能大幅度降低水的蒸发速度。如一层十六醇的分子就可降低水蒸发量达90%。铺展方式可将十六醇溶于石油醚或混在滑石粉中，前者效果好些。水面上单分子膜对水中含氧量仅降低10%以下，并不危害水下生物活动。此外，还应考虑到自然界的侵蚀，如刮风、下雨、下雪等，所以要选用能形成坚固的成膜化合物。但不能太脆，最好具备既是凝聚相，但又要有一定流动性，所以分子大小要适中。例如$H(CF_2)_{12}CH_2OH$就比较理想，它有很高的表面粘度。单分子膜还有老化现象，其原因是除了自然界条件外，在空气中的微量有机分子，能起表面活性剂的作用，也是一个破坏膜的因素，甚至所选溶剂(如苯)也能影响到膜的寿命。单分子膜不但降低水的蒸发速度，而且还能提高水温，这对作物生长也是有益的。在汽油中加入微量的氟碳化合物也能降低它的蒸发速度。

2. 蛋白质的膜——测定蛋白质分子量

常常利用表面膜的性质来研究高聚物，特别是蛋白质，它以下列结构组成



一个大分子大约含有几千个结构单元，因为它有—NH—和—CO—亲水基团，又有—R憎水基团，所以在水面上以不溶性薄膜存在，在浓度很低情况下($1mg\cdot m^{-2}$)，它是躺在水面上的气态膜，如果压缩后，—R基团伸出水面，相互间呈束状排列。再进一步压缩，就出现凝胶状结构。最后凝结成线型或球形蛋白质，这就是变性的蛋白质。

还可以利用表面膜性质来求蛋白质的分子量，稀溶液的蛋白质是气态膜，可表示如下

$$\pi A = nRT \tag{3-22}$$

n 个摩尔物质所占面积为 A, π 是表面压。式(3-22)也可表示为

$$\pi A = \frac{W}{M}RT \tag{3-23}$$

式中 M 是分子量, W 是加在水面上蛋白质的重量, R 为气体常数。令 C 表示每单位表面上的重量即 $C = W/A$, 那么

$$M = \frac{RT}{\pi \cdot \frac{A}{W}} = \frac{RT}{\pi \cdot \frac{1}{C}} \tag{3-24}$$

在一定温度下, 将 π/C 对 π 作图, 由于蛋白质膜是非理想的二维气体, π/C 不是常数, 但可以外推到 $\pi \to 0$ 时, 截矩为 RT/M, 求得分子量 M。

例如: 18°C 时, 在水面上的胰岛素, 测得结果是

$\pi(\mathrm{dyn \cdot cm^{-1}})$	5×10^{-3}	1×10^{-2}	1.5×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2.8×10^{-2}	5.0×10^{-2}	6.2×10^{-2}	8.0×10^{-2}
$C(\mathrm{mg \cdot m^{-2}})$	0.07	0.13	0.16	0.20	0.23	0.30	[illegible]	0.34

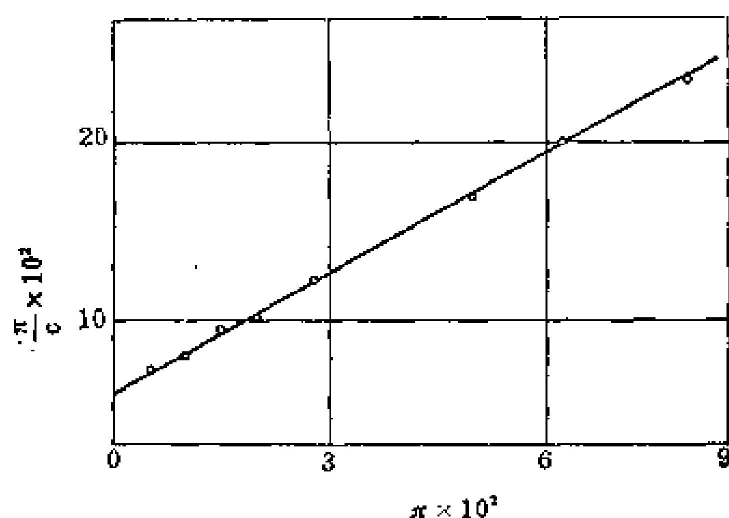


图 3-18 胰岛素在水面上的表面压与表面浓度关系

根据表中数据作图，得图 3-18，截距为

$$\pi/C=5.8\times10^{-2}\ \text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mg}^{-1}$$
$$=5.8\times10^5\ \text{dyn}\cdot\text{cm}\cdot\text{g}^{-1}$$
$$M=8.314\times10^7\times291/(5.8\times10^5)$$
$$=42000$$

用 X-射线法测得胰岛素分子量为 6000 左右，这是由于胰岛素在水面上产生了缔合的缘故。用表面压力法测定分子量的优点是迅速而简单，每次用量约 20μg 就够，缺点是分子量大于 2.5×10^4 以上就不够精确。

3. 膜反应动力学

某些生理现象的化学反应是在膜上进行的，由于反应物含量极微，所以除了本章所介绍的膜天平、膜电位等方法外，还必须用特殊方法进行鉴测，如红外光谱、放射性示踪原子等。

若某反应：$A\rightarrow bB$ 是一级反应，1 摩尔 A 生成 b 摩尔 B。假设某种性质 P 具有加和性，P 与 A、B 关系为

$$P=n_AP_A+n_BP_B \qquad (3\text{-}25)$$

式中 n_A 和 n_B 为 A、B 的摩尔数，P_A 和 P_B 分别为 1 摩尔量纯 A、B 的数值。若开始时 A 的量是 n_A^0 摩尔，则

$$P=(P_A-bP_B)n_A+bP_Bn_A^0$$

反应完成以后，用 P^∞ 代替 P，在反应没有进行时的性质 $P^0=P_An_A^0$。那么 $P^\infty=bn_A^0P_B$。于是可得

$$\frac{n_A}{n_A^0}=\frac{P-P^\infty}{P^0-P^\infty} \qquad (3\text{-}26)$$

若有以下几种情况

(1) 在一定表面压下，某一化学反应的产物 B 是可溶性的，所以在反应完成后表面膜面积 $A^\infty=0$，从式(3-26)得

$$n_A/n_A^0=A/A^0$$

式中 A^0 为起始时 A 物所占面积，因为是一级反应，利用一级反应公式得

$$n_A = n_A^0 \exp(-kt)$$

所以

$$A = A^0 \exp(-kt) \tag{3-27}$$

式中 t 是反应时间。

(2) 化学反应在一定表面压下进行，产物B仍留在单分子膜内，所占面积有加和性。但反应物与产物之间作用可予忽略。从式(3-26)得

$$n_A / n_A^0 = (A - A^\infty)/(A^0 - A^\infty)$$

按一级反应的公式，可得

$$(A - A^\infty)/(A^0 - A^\infty) = \exp(-kt) \tag{3-28}$$

(3) 在反应过程中，总的面积不变，表面压具有加和性，并随时间而变，按前法处理，同样得

$$(\pi - \pi^\infty)/(\pi^0 - \pi^\infty) = \exp(-kt) \tag{3-29}$$

π^∞ 和 π^0 为反应结束后和反应开始前的表面压，在 t 时间的表面压为 π。式(3-29)仅适用于理想气态膜。

(4) 通过表面膜电位也能研究膜反应，如果是一级反应，而且产物和反应物的表面膜电位也有加和性，所以要求每种物质分子的定向作用和有效偶极矩也是相同的，因此也可以得到下列方程式。

$$(A\Delta V - A^\infty \Delta V^\infty)/(A^0 \Delta V^0 - A^\infty \Delta V^\infty) = \exp(-kt) \tag{3-30}$$

式中 ΔV 是表面膜电位。

膜反应动力学是研究膜反应机理的重要途径，如酯在水面上的水解过程是研究得比较透彻。当氢氧化钠溶液比较浓时，γ-硬脂酸内酯（$R-C-H(CH_2)_2-C{=}O$，其中 C 与 C=O 经 O 成环）在溶液表面上形成的膜，它

的水解反应服从式(3-30)，这是因为膜反应的产物 γ-羟基硬脂酸钠具有反向偶极矩，它的表面电位接近于零。此反应属于假一级反应，反应常数 k 与氢氧化钠浓度成正比，反应活化能为 12.5 $kcal\cdot mol^{-1}$，在溶液里酯的水解反应活化能为 11.2 $kcal\cdot mol^{-1}$，两者很接近。可是当压缩膜时，反应速度减少，同时出现羟基被挤出表面。

4. 混合膜

凡是由两种以上的单分子膜，相互混合而形成的新膜，叫混合膜。这两种物质的膜，可以互不相溶，也可按化学计量进行化学反应。这是两种极端情况，大多数是处在两者之间。Harkins 等曾研究了醇、酸和胺的混合膜，认为长链的胺和酸，硬脂酸和十八醇在表面膜上都能形成 1:1 的化合物。目前研究最多的是生物物质混合膜，实验表明甾醇和致癌的碳氢化合物所形成的混合膜中，有缔合物存在。还有，如用麦角甾醇、胆甾醇和卵磷酯展开的膜，在基质溶液内注入十六烷基硫酸钠时，表面压会随时间而升高，可达 60 $mN\cdot m^{-1}$。这种作用叫"穿透作用"(penetration)，就是在基质中的表面活性分子会穿入单分子膜内，起到扩散和稀释作用，其他一些低分子量脂肪酸或醇，也可以使甾醇所形成的膜，有明显的扩张现象。

第四章　胶体分散体系

胶体分散体系，是指分散相的大小，大约在 1 nm(10^{-9} m)到 1 μm(10^{-6} m) 之间的分散体系。这样的划分，仅仅是个大致范围，并不是固定不变的。在此范围内的粒子，具有一些特殊的物理化学性质，这就是本章所要讨论的内容。

分散相的粒子，可以是气体、固体或液体。这里只讨论固体分散在液体中的溶胶(sol)。习惯上，将溶胶分为亲液的(lyophilic)和憎液的(lyophobic)两种。前者指分散相和分散介质之间，有很好的亲和能力，很强的溶剂化作用，因此，将这类大块分散相，放在分散介质中，往往会自动散开，成为亲液溶胶。它们固-液间没有明显相界面。如蛋白质、淀粉等水溶液，就属于这一类。亲液溶胶虽然具有某些溶胶特性，但本质上属于热力学稳定体系，与普通溶液一样。所以，通常把亲液溶胶作为高分子溶液另立一章讨论。本章主要讨论憎液溶胶，它是指分散相与分散介质之间，亲和力较弱、有明显的相界面，它是属于热力学不稳定体系。所以近年来，人们已习惯于把憎液溶胶，称为溶胶，而不包括亲液溶胶在内。

§4-1　溶胶的制备及提纯

1. 溶胶的制备

要制备粒子大小在溶胶范围内的体系，通常有两个基本途径。一个是分散法，将大块物体分裂成小颗粒，分散在液体介质内。另一个是由小的分子或离子凝聚而成分散相，叫凝聚法。

(1) 分散法：研磨法是工业上将大块物体分散的方法，使用的磨有球磨机、胶体磨、立磨以及研压机等。它们都是利用刚性材料，

与被分散物质的相互摩擦和碰撞，将物质磨细。这种方法的效率较差，最细也仅磨到 1 μm 左右。在磨的过程中，由于粒子比表面的增大，体系的表面能升高，粒子有聚集复原的倾向。磨到一定程度达到分散作用和聚集作用之间平衡，再继续磨，粒子也不会再细了。颗粒变大的原因有二：①粒子之间具有相互吸引力，②体系的表面能要自动下降，趋于比较稳定状态。要提高研磨效率，就要防止粒子聚集长大，通常用加溶剂冲稀的方法，或者加入稳定剂，吸附在粒子的表面，起稳定或保护作用。在工业上常常加一些表面活性剂，作为稳定剂，例如在油漆工业中，研磨色料时，常加入某些金属皂类。在岩石粉碎工业中，加入极少量表面活性剂，就可以提高研磨效率。

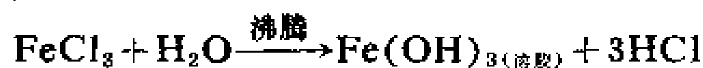
在实验室内常用超声波法来获得溶胶，它是通过高频高压交流电对石英片产生同频机械振荡，约在 10^6 Hz 左右。当此高频机械波传入容器以后，即产生相同频率的疏密交替波，对被分散物质产生很大的撕碎力，从而使分散相均匀分散。

另一种分散方法是溶胶法，将生成沉淀，加一些胶溶剂，使沉淀又转化为溶胶。例如，新形成的洗涤过的 $Fe(OH)_3$ 沉淀，加入少量稀的 $FeCl_3$ 溶液，经过搅拌后，沉淀就转化成红棕色的 $Fe(OH)_3$ 溶胶，$FeCl_3$ 称为胶溶剂，这种作用称为胶溶作用(peptization)。

（2）凝聚法：凝聚法可以获得高分散性的溶胶，其原则是将真溶液以适当方法沉淀下来，这些方法，可以用改换溶剂法、冷却法以及化学反应等来制取溶胶。像改换溶剂法是利用一种物质在不同溶剂中，溶解度相差悬殊的特性来制备。例如，将松香的酒精溶液滴入水中，由于松香在水中溶解度很低，溶质就从溶液中析出胶粒，形成松香水溶胶。

化学反应的产物，浓度超过溶解度时，在适当条件下，也能得

到溶胶。例如



$$FeCl_3+H_2O\xrightarrow{沸腾}Fe(OH)_{3(溶胶)}+3HCl$$



$$AgNO_3+KI\longrightarrow AgI_{(溶胶)}+KNO_3$$



$$2HAuCl_4+3HCHO+11KOH\longrightarrow 2Au_{(溶胶)}+3HCOOK+8KCl+8H_2O$$



$$Na_2S_2O_3+2HCl\longrightarrow S_{(溶胶)}+2NaCl+H_2O+SO_2$$

2. 溶胶的纯化

从化学反应所得到的溶胶，都带有电解质，而电解质浓度过高，会影响溶胶的稳定，要使溶胶稳定，必须纯化。溶胶的纯化要用半透膜进行透析，不能用一般过滤方法除去电解质。因为滤纸的最小孔径约为 1 μm，溶胶粒子也能顺利通过。用孔径更小的半透膜，却可以阻止它通过。这种用半透膜来提纯溶胶的方法，叫透析(dialysis)。

实验室常用的半透膜，为火棉胶膜，它是用硝化纤维溶于乙醚和乙醇的混合液中，将此溶液涂成薄膜，挥发后即得半透性薄膜。市场上能买到的还有赛璐玢、动物肠衣等。人工制备的半透膜上的孔径，可由人工控制，根据实验要求，可以制备出各种孔径大小不同的半透膜。

透析的目的是除去溶胶中可溶性小分子及离子等。为此，将溶胶装在用半透膜制成的袋内，将整个膜袋浸于水中。由于膜内外电解质浓度不同，膜内离子或其它能透过的小分子，向膜外迁移，因此，在透析过程中，应不断换水，并不断搅拌，为提高透析效率，可以稍稍加热。

电透析是比较有效的方法，装置见图 4-1。中间部分盛放要提纯的溶胶，用半透膜与蒸馏水隔开，两边用惰性金属作电极，阳极为铂网，阴极可以是铜网。当通直流电时，离子向电荷相反方向迁移，穿过半透膜进入两侧，此时应不断换水，以提高渗透效率。另

一种重要净化方法，是超过滤(ultrafiltration)，用凝胶状物质制成极小孔径的多孔膜，这种物质也是火棉胶之类。超过滤的装

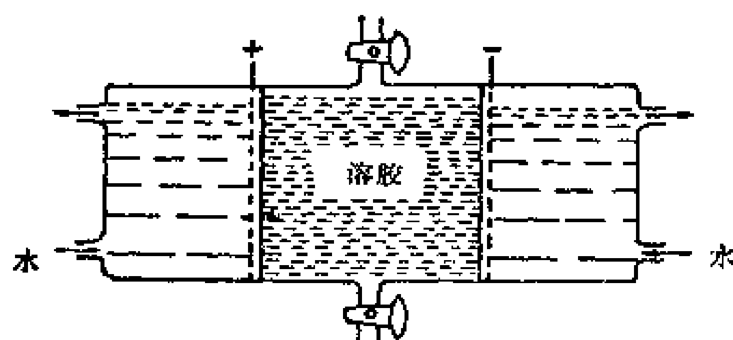


图 4-1 电透析装置图

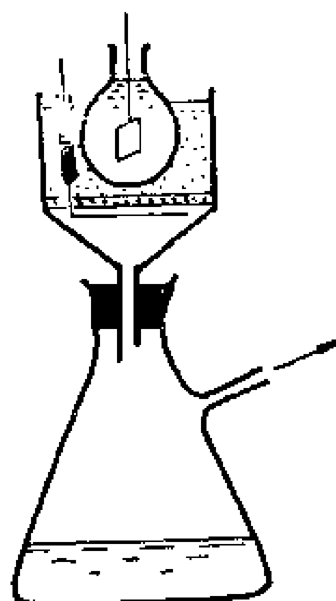


图 4-2 超过滤装置

置如图 4-2。在布氏漏斗底部，铺上一层半透膜，漏斗内装满胶体溶液，瓶内进行抽滤，有时在过滤膜两侧配上电极，通以直流电，使电透析与超过滤结合起来，在电压不太高(约 40 $V \cdot cm^{-1}$)，压差不太大的情况下，就能获得较好的效果。不论是电解质或者是低分子物质，均比透析或电透析纯化效率高得多。超过滤的效率高低，主要决定于膜片孔径和膜的性质。

半透膜的孔径大小虽然很重要，但也不是透析的绝对条件，因为膜上电荷与胶体粒子，还有相互排斥和相互吸引的作用，胶粒在膜的孔径中被吸附而起阻塞作用等。所以半透膜的作用因素很复杂。现在工业上用的半透膜，大多是高分子材料，如醋酸纤维膜，聚乙烯醇改性膜等。近年来合成的离子选择性半透膜，和离子交换膜，能更有效地提高渗透效率。

电透析法不仅可以提纯溶胶、高分子化合物、生物物质等，在工业上还广泛用于污水处理、海水淡化、纯化水等。

§4-2 溶胶的形成和老化

一个新的溶胶相形成，要经过两个阶段——晶核的形成和晶体生长。这两个过程的速度决定了形成粒子的大小。如果晶核形成很快，而晶体的生长速度很慢，或接近于停止，可得到分散度很高的溶胶。反之，只能得到粒子很粗的溶胶。

晶核的形成速度，取决于两个因素，其一是固体从溶液中析出来的速度。若为过饱和溶液，过饱和浓度为 Q，而该溶质的溶解度为 S，则溶质的析出速度正比于 $Q-S$。其二是溶解速度，即已经离析出来的固体又进入溶液的速度，它决定于 S。所以晶核形成速度 v_1 为

$$v_1=k\left(\frac{Q-S}{S}\right)$$

式中 v_1 是单位时间内析出的粒子数目。当晶核生长以后，溶质可以在其上面沉积，逐渐进一步长大。晶核的生长速度 v_2 为

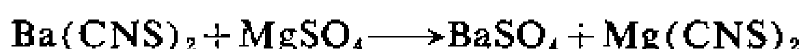
$$v_2=\frac{DA}{\delta}(Q-S)$$

式中 D 是溶质的扩散系数，A 是晶核的表面积，δ 为扩散路程，如果要得到分散度很高的溶胶，则应在晶核形成过程中控制实验条件，使 v_2 很小或接近于零。那么就要使过饱和那部分溶质 $Q-S$，以晶核形式很快分离出来，否则，将得到粗颗粒的溶胶。所以决定溶胶粒子粗细的因素是晶核形成速度和晶核生长速度。

假定 $\frac{Q-S}{S}$ 值很大，即超过过饱和浓度较多，此时 v_1 也快，表示从溶液内生成的晶核极多，同时 $Q-S$ 的值也随着下降，所以 v_2 的速度也放慢了，这就有利于形成溶胶。当 $\frac{Q-S}{S}$ 值较小时，溶液内生成的晶核较少，$Q-S$ 的值也降低不多，晶核就生长得快，有利于

生成大块晶体。如果$\frac{Q-S}{S}$很小，即溶液浓度超过过饱和浓度不多，所以晶核的生长也是极少，但是晶核的成长也极其缓慢，这种情况也是有利于溶胶的形成。但是必须注意，在Q值很大的情况下，由于形成的粒子太多，距离又很近，容易发生凝结现象，生成凝胶。

Von Weimarn 曾研究过硫酸钡在酒精和水混合溶剂中，试剂浓度与沉淀粒子大小的关系，其结果见图 4-3，此反应是如下进行的



$$Ba(CNS)_2 + MgSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + Mg(CNS)_2$$

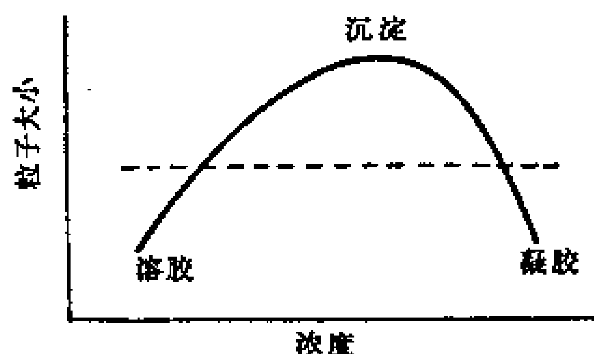


图 4-3 试剂浓度与粒子大小的关系

如果试剂浓度很低，由 10^{-4} 到 10^{-3} mol·L^{-1}，过饱和浓度已足够生成晶核，并防止晶体生长，可得很稳定的溶胶。如果浓度范围在 10^{-2} 到 10^{-1} mol·L^{-1}，晶核形成范围不大，有更多溶质来促使晶体生长，所得到的是粗粒子沉淀。如浓度高达 2 到 3 mol·L^{-1}，立即产生了大量的晶核，引起晶体间相互连接，而形成半固体的凝胶。所以，只能在适当浓度范围内制成溶胶。

新形成的溶胶，即使经过纯化，胶粒也会随时间而慢慢增长，这一过程叫老化。老化时体系的表面能降低，所以是自发过程。但是我们可以控制条件，延缓老化过程的进行，使溶胶相对地稳定存在。溶胶的另一特点，是多分散性，即由大小不一的胶体粒子组成

的多聚体，有一定的分布规律，所以通常所说的溶胶粒子大小的涵义，含有平均值的概念。

固体的溶解度与粒子大小有关。与蒸气压的关系式相似，见式(1-36)。因为 $\tilde{V}_{\text{m}}=\dfrac{RT}{M}$，所以

$$\frac{RT}{M}\ln\frac{S_1}{S_2}=\frac{2\sigma}{\rho}\left(\frac{1}{a_2}-\frac{1}{a_1}\right) \tag{1-36}$$

式中 S_1 和 S_2 分别为半径 a_1 和 a_2 粒子的溶解度，σ 为粒子与其饱和溶液间的界面张力，ρ 为粒子密度，R、T、M 分别代表气体常数、绝对温度和固体分子量。以石膏为例，半径为 2 μm 的粒子，其溶解度为 15.33 mmol·L^{-1}，半径为 0.2 μm 的粒子，溶解度为 18.2 mmol·L^{-1}。增加了约 19%。石膏的粒子半径在 1 μm 以上，其溶解度不变，在小于 0.2 μm 以下时才急剧上升。所以严格地讲，每种大小不同的粒子都有它自己的饱和溶液浓度。

若有两个小粒子放在一起，较小粒子的饱和浓度是 c_1，较大粒子的饱和浓度是 c_2，从式(1-36)知，$c_1>c_2$，所以溶质自小粒子附近自动扩散进入大粒子周围，c_2 已是饱和浓度，扩散进来的溶质必然会沉淀在大粒子上，这种过程不断进行，小者越小，大者越大，直到小者完全溶解为止，这就是老化的基本机理。

根据以上分析，用一般凝聚方法所得的溶胶，是多分散性的多聚体，原因是新晶核的形成和已有的晶核的生长，是同时进行的。因此所得的溶胶粒子大小相差十分悬殊。那么，是否能制备成粒子大小一致的均分散体系(monodispersion)的溶胶呢？这是完全可能的。只要晶核一旦形成之后，就应限制新晶核的再生长。然后令溶质在晶核上慢慢沉积，就可以得到大小一致、形状一样的均分散溶胶。

以下介绍几种均分散溶胶的典型制备方法。

1. 金溶胶[注1]

取适量的热的 $HAuCl_4$ 稀溶液，用 K_2CO_3 溶液中和后，加入少量的白磷，可以得到半径约为 1 nm 的高分散度的球形金溶胶，剩余的 $HAuCl_4$ 用甲醛还原，甲醛要在极其缓慢的条件下加入，以便使所还原的金就在原有晶核上聚集，而避免有新的晶核生成。由于第一阶段生成一定数目的晶核，第二阶段又是有规律的增长和聚集，因此，可得到所期待的同一大小的金溶胶。

2. 金属氢氧化物溶胶[注2]

有一些很稀的(约$10^{-4}mol\cdot L^{-1}$)金属化合物溶液，在阴离子存在下，经过约二十小时左右加热，可得到均分散的金属氢氧化物溶胶。阴离子的存在，可以阻止生成新的晶核，常用的阴离子是：硫酸根、磷酸根，以及水解尿素等。阴离子与金属离子在粒子表面形成络合物，由络合物逐步水解生成氢氧化物，沉积于粒子的表面，有时可通过改变外加不同的阴离子，或改变它们的比例来控制其大小。例如制备氢氧化铬溶胶时，如用 $4\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$ 的铬矾，在75°C下加热 18 小时，制得的是 0.3 μm 直径的球形氢氧化铬溶胶，若改变 $[SO_4^{2-}]$的比例，令$[Cr^{3+}]:[SO_4^{2-}]=1:3$，所得球形 $Cr(OH)_3$溶粒的直径为 0.423 μm；若比例为 2:3，其胶粒的直径为 0.204 μm。

3. 氧化亚铜溶胶[注3]

以很稀的酒石酸铜络合物($1.38\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$)，与葡萄糖溶液($2.66\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$)相混合，混合以后很快加热到 95°C，又在冰浴内立即冷却到室温，即可得到胶粒大小一致的氧化铜溶胶。控制试剂浓度及相互间比例关系，可得到大小及形状不同的均分散

[注1] R. Zsigmondy, *Z. Physik. Chem.*, 56(1906)65.

[注2] E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.*, 36(1971)273.

[注3] P. McFadyen, *J. Colloid and Interface Sci.*, 44(1973)95.

氧化铜溶胶。溶胶的形状有：八面体、正立方体、针形或正八面体等。

根据上述讨论的原则，也可制备卤化银[注1]、硫[注2]等各类均分散体系的溶胶。均分散体系的制备的研究，是为了了解溶胶的形成过程、稳定性以及晶体生长等的一种手段，所以引起人们的关注[注3]。

（一）动力性质

§4-3 布朗运动

1827年，植物学家布朗在显微镜下，发现花粉的微粒在水中悬浮，并作不规则的运动，不但可以作平移运动，而且还能转动。最初，认为这种无序运动，是生命运动的象征，可是不久便发现，所有足够小的粒子，都有这种运动，而且粒子与温度成正比，与粒子质量成反比，并与固体粒子的化学组成无关。后人称这种运动为布朗运动。

产生布朗运动的原因，是液体分子对固体粒子撞击的结果。固体粒子是处在液体分子包围之中，而液体分子一直处于不停的、无序的热运动状态，撞击着固体粒子。如果粒子较小，那么在某一瞬间，粒子各个方向所受力不能相互抵消，就会向某一方向移动，在另一瞬间又向另一方向移动。因此，造成粒子的无规则运动。当粒子直径约大于5μm时，就没有布朗运动，这是不难理解的。因为粒子在各瞬间所受的撞击次数随粒子的增大而增加，粒子越大，在周围受到的撞击相互抵消的可能性也越大。所以大粒子没有布朗运动。如果粒子大小在胶体分散的范围内，所受的撞击数较少，

[注1] R. H. Ottewill, *J. Colloid Sci.*, 16(1961)581.

[注2] E. M. Zaiser, *J. Colloid Sci.*, 3(1948)571.

[注3] E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.*, 58(1977)374.

因而受力的不平衡可能性较大，所以，胶体粒子的布朗运动显著。

在显微镜下观察胶体粒子的布朗运动，粒子是曲折无序运动，呈“之”字形前进。每单位时间内的位移距离和方向都是不同的。所以，在 x、y、z 三个方向上都有位移，而且每个方向上的机会都是均等的。但是经过一定时间后，粒子在某一个方向上有一个平均位移，这个平均位移是可以计算的。

假如在一个截面为单位面积的圆筒内盛溶胶，若只考虑粒子在 x 方向上的位移，经过 t 时间后，在 x 方向上一个粒子所走的平均路径是 $\bar{x}$ 值。即一个粒子所走的 x 方向投影距离，如图 4-4 所示。如果在 AB 平面到 CD 平面的区域内，沿着 x 方向粒子浓度逐渐降低，而每个平面内浓度是相等的。若从 AB 到 EF 平面距离为 $\bar{x}$，在此区域内平均浓度为 c_1。同样，由 EF 到 CD 的距离也是 $\bar{x}$，平均浓度为 c_2。在 EF 平面两侧可以找出两个平面。其浓度分别为 c_1 和 c_2，用虚线表示，因为浓度的分布是连续的，故两个平面正好在 AB、EF 平面和 EF、CD 平面的中间，距 EF 平面距离均为 $\frac{1}{2}\bar{x}$。在 t 时间内，自右而左通过 EF 的粒子数为 $\frac{1}{2}\bar{x}c_2$，而由左向右通过 EF 的粒子数为 $\frac{1}{2}\bar{x}c_1$。因为 $c_1>c_2$，则由左到右通过 EF 的净粒子数为

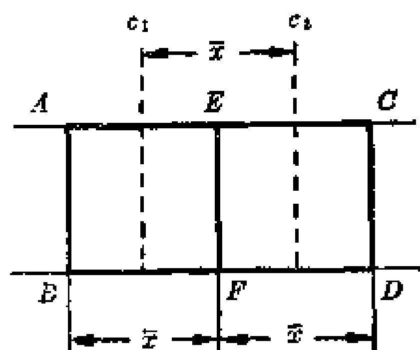


图 4-4　布朗运动示意图

$$\frac{1}{2}\bar{x}c_1-\frac{1}{2}\bar{x}c_2=\frac{1}{2}\bar{x}(c_1-c_2)$$

在有浓差下，粒子总是从浓的区域向稀的区域扩散。若无外来干扰，在一定温度下，EF 平面上扩散粒子数与浓度梯度，以及扩

散时间成正比，由图 4-4 可得浓度梯度为$(c_1-c_2)/\bar{x}$，所以扩散粒子数为：$D\left(\frac{c_1-c_2}{\bar{x}}\right)t$，$D$ 为扩散系数，故

$$\frac{\bar{x}}{2}(c_1-c_2)=D\left(\frac{c_1-c_2}{\bar{x}}\right)t$$

$$(\bar{x})^2=2Dt$$

或

$$\bar{x}=\sqrt{2Dt} \tag{4-1}$$

现在进一步讨论粒子扩散系数D的物理意义，若粒子为球形，由于介质分子碰撞粒子，在 x 方向所产生的净力为 F，若粒子的质量为 m，则

$$m\frac{dv}{dt}+fv=F$$

式中 f 为阻力系数，按 Stokes 公式 $f=6\pi\eta a$，a 为粒子半径，η 为介质粘度，v 为粒子移动速度。若只考虑 x 方向移动，则

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+6\pi\eta a\frac{dx}{dt}=F \tag{4-2}$$

因为

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2)=m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+mx\frac{d^2x}{dt^2}$$

$$x\left(\frac{dx}{dt}\right)=\frac{1}{2}\frac{d}{dt}(x^2)$$

故式(4-2)变为

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2)+3\pi\eta a\frac{d}{dt}(x^2)=m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+Fx \tag{4-3}$$

上式只讨论一个粒子的位移，实际体系中粒子数很多，各粒子的位移也各不相同，现取一平均值，令 $\bar{x}$ 为各粒子在 x 方向上的平均位移，则

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(\bar{x})^2+3\pi\eta a\frac{d}{dt}(\bar{x})^2=m\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)^2+F\bar{x} \tag{4-3a}$$

为数众多的粒子，在各个方向所接受的碰撞几率总是相同的，受的平均力也相同，所以

$$F\bar{x}=0$$

已知微粒的动能为

$$m\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)^2=mv^2=kT=\frac{R}{N_A}T$$

式中T是温度，N_A为阿伏加德罗常数，又令

$$Z=\frac{d}{dt}(\bar{x})^2$$

所以式(4-3a)可写成

$$\frac{m}{2}\frac{dZ}{dt}+3\pi\eta aZ=\frac{R}{N_A}T \tag{4-3b}$$

解上式，得

$$Z=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{3\pi\eta a}+k\exp\left(-\frac{6\pi\eta a}{m}\right)t$$

粒子移动$\bar{x}$所需时间t，比粒子的平均质量m要大得多，所以右边第二项可以忽略，即

$$\frac{d(\bar{x})^2}{dt}=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{3\pi\eta a} \tag{4-4}$$

因$t=0$时，$\bar{x}=0$，积分式(4-4)，得

$$(\bar{x})^2=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{3\pi\eta a}\cdot t \tag{4-5}$$

将式(4-5)与式(4-1)比较，得

$$D=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{6\pi\eta a} \tag{4-6}$$

在推导过程中，假设胶体粒子是球形的，所以式(4-6)可表示为

$$DN_Af=RT$$

或

$$Df = kT \tag{4-7}$$

式(4-7)比式(4-6)更有普遍意义，因为只要得到阻力系数 f，任何形状的粒子运动都遵循式(4-7)。式(4-6)是否符合实际，应当用实验来检验。Svedberg 取直径为 25 nm 的均分散金溶胶，用超显微镜观察金溶胶粒子的位移，测定在 t 时间内，胶体粒子的平均位移为 $\bar{x}$。将 $\bar{x}$ 代入式(4-1)，计算得扩散系数 D。再用实验时的温度、胶粒的球形半径 a，介质粘度 η 以及求得的 D 值代入式(4-6)，计算得到的 $N_A = 6.2 \times 10^{23}$，这与真正的阿伏加德罗常数十分接近，因此证明以上推导所得的式(4-1)和式(4-6)是正确的。

§4-4 涨落现象

如用超显微镜来观察溶胶粒子的运动，可以发现很有趣的现象。从一个很大体积的溶胶来看，粒子的分布是均匀的。但是从很小体积来观察粒子的分布，由于有布朗运动，小体积内粒子数目会有变化，有时比较多，有时比较少。在小体积内，这种粒子数目的时多时少的变动现象，叫涨落现象。溶胶的涨落现象是研究溶胶的光散射等许多性质的基础。

涨落现象的规律，可以从小体积内出现粒子数目的几率来解决。

设在某个体积为 V 的中间划出一小体积 v，在 V 体积中的粒子数为 N，则在 v 中间的平均粒子数为 ν，$\nu = \frac{v}{V}N$。一个小粒子在 v 中的几率为 v/V。而 n 个粒子同时出现在 v 中的几率为 $(v/V)^n$，而其余的 $N-n$ 个粒子出现在 $V-v$ 中的几率为 $\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$，由于各个粒子没有区别，在 N 个粒子数中任意取 n 个粒子的组合方式有 $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ 种，所以在 v 体积内出现 n 个粒子的几率应为

$$W_n=\frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$$

体积与粒子数关系为$\frac{v}{V}=\frac{\nu}{N}$，$\nu$ 为 v 体积内平均粒子数，上式可改写为

$$W_n=\frac{\nu^n}{n!}\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{N-n}\frac{N}{N}\cdot\frac{N-1}{N}\cdot\frac{N-2}{N}\cdots\frac{N-n+1}{N}$$

因为 $N\gg n$，同时 $N\gg\nu$，所以最后几项可近似为 1，且

$$\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{N-n}=\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{-\frac{N-n}{\nu}(-\nu)}\simeq\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{-\frac{N}{\nu}(-\nu)}$$

$$=\exp(-\nu)$$

故得

$$W_n=\frac{\nu^n}{n!}\exp(-\nu) \tag{4-8}$$

涨落的涵义是指在 v 体积内出现的平均粒子数 ν，与实际测得的粒子数 n 的差别，或称为偏差。从其涵义可定义为$\frac{n-\nu}{\nu}$。因为 $n-\nu$项出现正偏差和出现负偏差的几率相同，故令$\delta=\sqrt{\overline{(n-\nu)^2}}$，所以涨落的正确表示应为$\left|\frac{\delta}{\nu}\right|$。

计算 n 对 ν 的平均偏离，也就是最可几偏离

$$\overline{(n-\nu)^2}=\sum_0^\infty(n-\nu)^2W_n$$

$$=\sum_0^\infty n^2W_n-2\sum_0^\infty n\nu W_n+\nu^2\sum_0^\infty W_n$$

因为

$$\sum_0^\infty\nu^{(n-1)}/(n-1)!=\frac{d}{d\nu}\exp(\nu)$$

将上式的各项计算如下

$$\sum_0^\infty W_n = \exp(-\nu)\sum_0^\infty \frac{\nu^n}{n!} = \exp(-\nu)\cdot\exp(\nu) = 1$$

$$-2\nu\sum_0^\infty nW_n = -2\nu\Sigma n\frac{\nu^n}{n!}\exp(-\nu)$$

$$= -2\nu^2\Sigma\frac{\nu^{(n-1)}}{(n-1)!}\exp(-\nu) = -2\nu^2$$

$$\Sigma n^2 W_n = \exp(-\nu)\cdot\nu\frac{d}{d\nu}\Sigma n\frac{\nu^n}{n!}$$

$$= \exp(-\nu)\cdot\nu\frac{d}{d\nu}\left(\nu\frac{d}{d\nu}\Sigma\frac{\nu^n}{n!}\right)$$

$$= \exp(-\nu)\cdot\nu\frac{d}{d\nu}\nu\exp(\nu) = \nu + \nu^2$$

所以 $$(\delta)^2 = (\overline{n-\nu})^2 = \nu + \nu^2 - 2\nu^2 + \nu^2 = \nu$$

因此 $$\delta = (\nu)^{1/2}$$

相对偏离为

$$\frac{\delta}{\nu} = \frac{1}{(\nu)^{\frac{1}{2}}} \tag{4-9}$$

从式(4-9)可见，ν 的数字愈大，则偏离愈小。例如 $\nu=100$，则 $\frac{\delta}{\nu}=\frac{1}{10}$，表示有 10% 的涨落，如果 $\nu=10000$，则 $\frac{\delta}{\nu}=\frac{1}{100}$，涨落仅占全数的 1%。此结论与实际情况相符。

以上理论的推导也可以用实验来证实。用超显微镜观察溶胶粒子，在大体积内划出一个很小的体积，观察出现的粒子数。表 4-1 是 Svedberg 的实验记录。观察的小体积是 1064 μm^3，均分散的金溶胶粒子的质量为 2.1×10^{-15} g，共观察 518 次，粒子数目的确定是利用照片摄影直接记录。在此体积内的平均粒子数 ν 为 1.545。若 $\Sigma Z(n)$ 代表总观察次数，n 个粒子出现的次数为 $Z(n)$，所以 n 个粒子出现的几率为 $Z(n)/\Sigma Z(n)$。将观察所得几率数，与按式(4-8)计算所得几率数两者进行比较，是很相符合的。

涨落现象是溶胶、高分子溶液某些物理化学性质的基础。其实在真溶液中的小分子、离子，甚至大气中的空气分子，都存在涨落现象，所以天空和海洋都是蔚蓝色的，这是因为分子运动引起局部涨落，产生光散射的缘故。

表 4-1 金溶胶的涨落现象

数目 n	出现次数 $Z(n)$	观察的几率 $W(n)$	按式(4-8)计算几率
0	112	0.216	0.212
1	168	0.324	0.328
2	130	0.251	0.253
3	69	0.133	0.130
4	32	0.062	0.050
5	5	0.010	0.016
6	1	0.002	0.004
7	1	0.002	0.001

§4-5 扩 散 现 象

和真溶液一样，当存在浓差时，溶胶的粒子必然从浓的区域向稀的区域扩散。从微观现象来看，真溶液的扩散是分子热运动的结果，而溶胶的胶粒扩散，是粒子的布朗运动引起的。若考虑图4-5中的 AB 平面，它的左边浓度比右边浓度高，如只考虑单方向

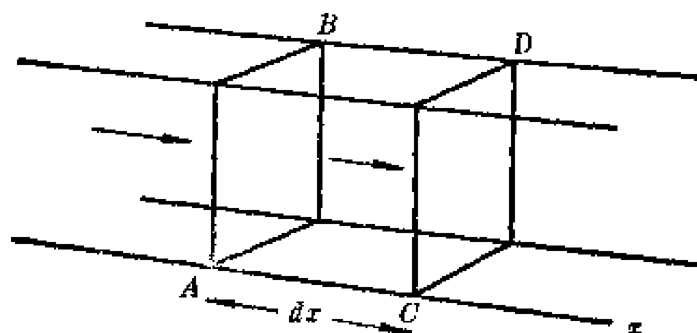


图 4-5

扩散，并设 m 为扩散量，则通过 AB 平面的扩散速度 $\frac{dm}{dt}$，与该处的浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$ 及 AB 的截面积 A 成正比，故可用下式表示

$$\frac{dm}{dt}=-DA\left(\frac{dc}{dx}\right) \tag{4-10}$$

式(4-10)是 Fick 第一定律，式中的负号是因为扩散方向与浓度梯度方向相反，D 是扩散系数，它的物理意义是：在单位浓度梯度下，单位时间内，通过单位面积的质量。

Fick 第一定律只能适用于浓度梯度恒定情况下，实际上在扩散过程中，浓度梯度是变化的，若进入 AB 的扩散量为 $-DA\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$，离开 CD 的扩散量为 $-DA\left[\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)dx\right]$，在此小体积元内，粒子增长速度为

$$-DA\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)+DA\left[\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)dx\right]=DA\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)dx\right]$$

所以，随时间每单位体积内浓度的变化为

$$\frac{dc}{dt}=\frac{DA\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\right]dx}{A\cdot dx}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)$$

即得

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \tag{4-11}$$

式(4-11)是 Fick 第二定律，这是扩散的普遍公式，在这里假设 D 不随浓度而改变，实际上对于多数体系，特别是线型高分子溶液，D 是浓度的函数，所以式(4-11)仅仅是理想公式，实际上应表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{4-12}$$

通过扩散实验，并运用 Fick 扩散公式，可求得溶胶粒子的扩散系数 D，从 D 就可求得粒子大小和形状。这是扩散现象的最基本用途。

研究扩散现象的实验方法有两种。

1. 自由界面法

此法是先使溶液与溶剂形成一个非常明显的交界面，然后测定扩散过程中浓度的改变，或浓度梯度的变化，利用式(4-10)和式(4-11)，即可计算 D 值。测定浓度或浓度梯度变化的方法很多，现在最盛行的方法是光学方法，包括光的吸收法、折光率法、干涉法等。自由界面法的关键，是实验开始时的交界面，必须非常分明，实验过程中要防止对流和外界干扰，恒温应控制在 $\pm 0.001°$ 以内，严格避免任何震动。

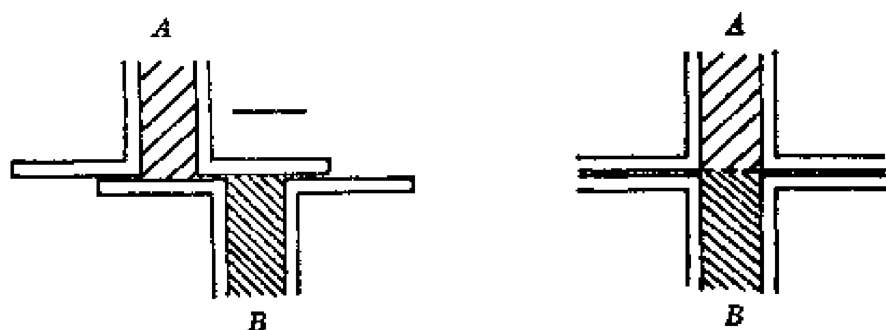


图 4-6 自由界面法的界面获得

图 4-6 中所介绍的是现在比较通用的一种小型扩散池，扩散池是用石英玻璃制成，两池接触处是磨平密封的，彼此可以来回滑动。先在 A 池内装入溶液，再在 B 池内注入溶剂，待温度达到平衡，平推上池，直到上下池对齐，这时在上下池两液体接触处出现很清晰的界面。实验开始后，用光学方法不断记录浓度变化规律。图 4-7 表示浓度和浓度梯度变化，为了保证界面扩展只是由扩散所引起，要很严格控制温度，防止液面对流。横坐标代表上下池的距离 x，纵坐标是用光学方法测得各点的浓度 c。t 代表扩散时间。

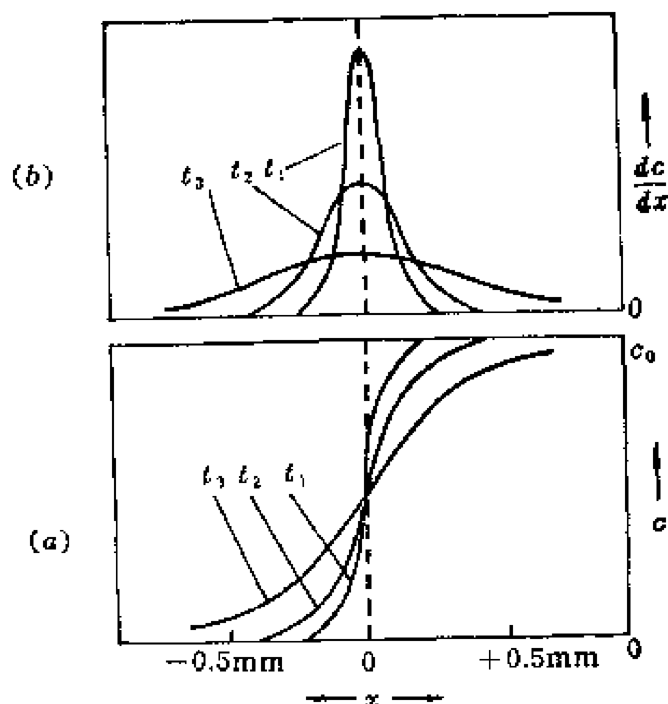


图 4-7 在界面附近，不同时间($t_1=100$ 秒, $t_2=400$ 秒, $t_3=2500$ 秒)的浓度
(a) 浓度分布曲线，　　(b) 浓度梯度曲线

当上下池刚接触时，上池的浓度是 0，下池浓度为 c_0，如果长时间接触，最后上下池内浓度相等，如果上下池的体积相同，最后浓度为$\frac{c_0}{2}$。所以式(4-11)的边界条件为

$t=0$ 时　　　$x<0, \quad c=0$

　　　　　　　$x>0, \quad c=c_0$

$t=\infty$ 时　　　$c=\frac{1}{2}c_0$（在任何位置上）

将式(4-11)作 Laplace 变换，并经积分计算[注]，得

$$c(t, x)=\frac{c_0}{2}\left\{1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y \exp[-y^2]dy\right\} \tag{4-13a}$$

[注] J. B. 登斯，化学中的数学方法，王知群译，263 页，科学出版社(1981 年)。

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad (4\text{-}13b)$$

式中 c 代表在 x 位置上，t 时间的浓度。而测得的是界面上的浓度梯度，因此，积分式(4-13a)得

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \qquad (4\text{-}13)$$

式(4-13)与 Gauss 误差分布的形式相同，得图 4-7(b)的形式。

在两界面接触处，即 $x\to 0$，这时浓度梯度 h 最大，令$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}=h$，则

$$h = -\frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \qquad (4\text{-}14a)$$

或

$$D = \frac{c_0^2}{4\pi t h^2} \qquad (4\text{-}14b)$$

图 4-7(a)表示不同位置的浓度分布曲线，图 4-7(b)表示微分分布曲线与距离关系。在分界面处的浓度梯度$\frac{dc}{dh}$就是 h 值，不同时间就有不同 h 值，将不同时间的 h 和 t 代入式(4-14b)中，就可以求得 D 值。

本方法适用范围广泛，结果精确，但实验条件十分严格。同时，实验样品必须是均分散体系，才能有明确界面。所以样品必须分级，将低分子部分除去，才能得到可靠结果。

2. 多孔塞法

两种液体用烧结玻璃粉隔膜分开，如图 4-8，在隔膜上部盛放溶液或溶胶，下部纯溶剂，玻璃隔膜的孔径为 5～15μm，液体在隔膜孔径中可以自由移动，下部液体要不断搅拌，保持其浓度均匀，这种搅动不会影响扩散作用，因为穿透性隔膜仅供溶质分子(或胶粒)越过。每隔一段时间的浓度变化，可用一般分析方法测定，然

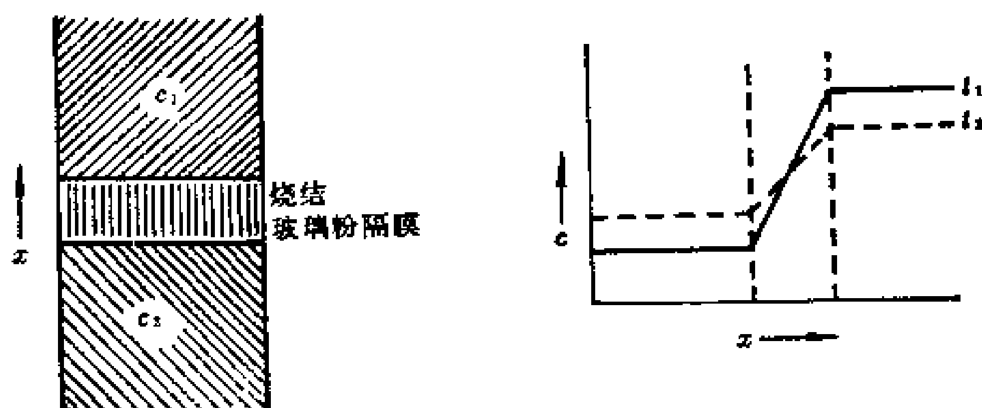


图 4-8　多孔塞法

后从 Fick 第一定律公式得

$$\frac{dm}{dt}=-SD\frac{dc}{dx}$$

$$\frac{dm}{dt}=-\frac{SD(c_1-c_2)}{l}$$

式中 S 是玻璃粉隔膜中孔的总横截面积，l 是孔的有效长度，所以 S/l 为仪器常数，其数值可以用已知扩散系数的物质来求出。

本法的优点是简单、不怕振动，分析方法不受限制，特别是对于生物学中的酶、病毒等，非常适用。但本法也存在两个缺点：(1) 多孔性的玻璃对扩散物质的吸附，以及玻璃小孔内贮存的气泡，对仪器常数 S/l 都有影响。而且这种影响难以避免。(2)如用低分子量物质来校正仪器常数 S/l，则对高分子物质或溶胶未必适用，特别是对于不对称性的物质，这种校正更无实际意义。

扩散系数是胶体粒子动力性质的一个重要数据，从式(4-6)知，它在一定条件下仅与粒子大小有关的常数。事实上，在实际体系内，D 并不是常数，通常认为影响扩散系数 D 的因素有：

(1) 分散相状态：以上讨论，都是以粒子大小一样的均分散体系为基础，所以式(4-11)和式(4-10)可以代表实验结果，而且不同方法所求得的 D 值也一致。如果是多分散体系，每种大小的颗粒

都服从式(4-10)，都有一个独立的扩散系数 D。体系的扩散曲线是各级大小粒子相互叠加的结果。由实验测得的扩散系数，实际上是平均值，是重均扩散系数。

(2) 溶胶的非理想性：非理想性来自粒子之间的相互作用和粒子形状的不对称性。以上都是讨论稀溶液，所以相互作用可忽略不计。事实上，D 与浓度有如下依赖关系

$$D_c = D_0(1 + K_D c) \tag{4-15}$$

式(4-15)为经验公式。D_0 是无限稀释时的扩散系数，因为粒子间没有相互作用，则 $D_0 = \frac{kT}{f_c}$，c 是重量浓度，f_c 是浓度 c 时的粒子阻力系数，也可用摩尔阻力系数 F_c 来表示即 $D_0 = \frac{RT}{F_c}$，K_D 是常数，表示了溶液的非理想性，若为理想溶液 $K_D = 0$。

扩散系数对浓度的依赖性，还表现在对扩散曲线的形状影响，如 D 不是常数，则图 4-7(b) 的浓度梯度分布曲线会失去对称性；若 D 随浓度的增加而增加，则曲线高峰将从界面处移向溶剂中。反之，若 D 值随浓度的增大而减少，则高峰将移向溶液方面。所以根据曲线的不对称性图象，可以估计 D 与浓度的关系。

(3) 粒子大小与形状：由式(4-7)得知，扩散系数与粒子运动时的阻力系数 f 成反比。而 f 与粒子的大小、形状以及介质因素有关。这里只介绍几种简单模型。

① 球形粒子：从 Stokes 定律知，$f = 6\pi\eta a$，η 为介质粘度，于是扩散系数 D 为

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N_A a} \tag{4-16a}$$

因此通过 D 值，可求得粒子半径。

② 非球形粒子：粒子移动方向可以和粒子的三个相互垂直轴中的任何一根平行，因此可以有下列三个表达式

$$D_1=\frac{RT}{Nf_1}\qquad D_2=\frac{RT}{Nf_2}\qquad D_3=\frac{RT}{Nf_3}$$

如果粒子移动时无一定取向，从实验测得的D值与它们之间的关系是

$$D=\frac{1}{3}(D_1+D_2+D_3)=\frac{RT}{3N}\left(\frac{1}{f_1}+\frac{1}{f_2}+\frac{1}{f_3}\right)\qquad(4\text{-}16b)$$

为便于讨论，一般将粒子当作一个旋转椭圆体，那么$f_2=f_3$，椭圆体分为长圆体(prolate)和扁圆体(oblate)两种，前者$\frac{a}{b}>1$，是绕长轴旋转的长椭圆体，后者是绕短轴旋转的扁椭圆体，故$\frac{b}{a}>1$，令$J=\frac{b}{a}$，J称为轴比。Perrin 等从理论上导出旋转椭圆体的阻力系数比与轴比间的关系式

长圆体：

$$\frac{f}{f_0}=\frac{D_0}{D}=\frac{(1-J^2)^{1/2}}{J^{2/3}\ln\left[\frac{1+(1-J^2)^{1/2}}{J}\right]}$$

扁圆体：

$$\frac{f}{f_0}=\frac{D_0}{D}=\frac{(J^2-1)^{1/2}}{J^{2/3}\tan^{-1}(J^2-1)^{1/2}}\qquad(4\text{-}16)$$

式中f是椭圆粒子扩散时的阻力系数，f_0是等效圆球的阻力系数，即同重量、同体积的球形阻力系数。若等效半径为a_0，则

$$\frac{4}{3}\pi a_0^3=\frac{4}{3}\pi ab^2\left(\text{或}\frac{4}{3}\pi a^2b\right)$$

$\frac{f}{f_0}$称阻力系数比，不对称质点的$\frac{f}{f_0}$永远大于1，其值与轴比$\frac{b}{a}$有关。愈不对称则偏离1的程度也愈甚，不同轴比值的椭圆体的$\frac{f}{f_0}$，可以由式(4-16)求得，见图4-9。

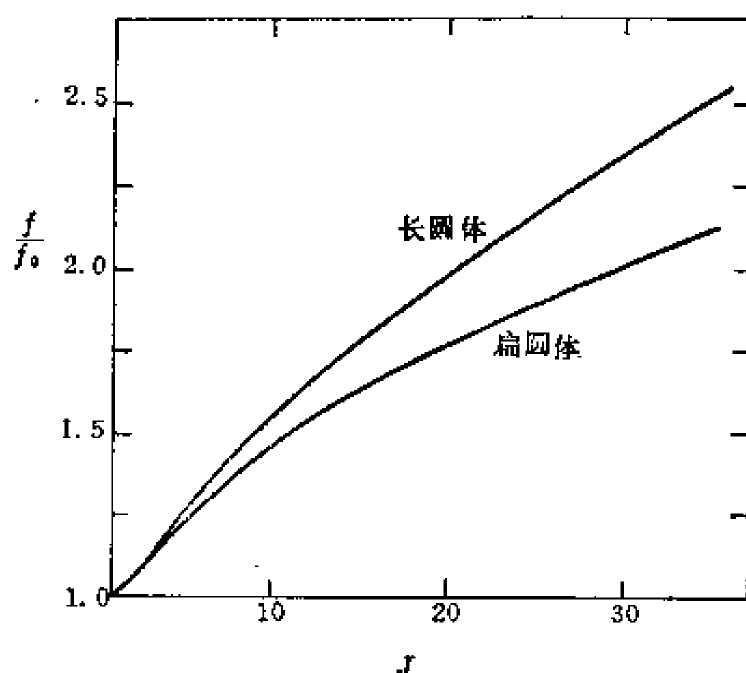


图 4-9 椭圆的阻力系数——*Perrin* 因子 f/f_0 与轴比 J 的关系

有关形状与扩散系数的关系，将在第八章作进一步讨论。

溶胶扩散作用的一个重要现象是渗透压，渗透压的产生，是溶剂分子碰撞半透膜的结果，它是由分散相的粒子数目所决定，不是以分散相的重量来定，也是符合依数性质的。一般溶胶的粒子数目与真溶液小分子相比，相差很远，粒子浓度很稀。例如，某As_2S_3溶胶，已知每升中含有 7.2 克，它的半径为 10 nm，并知As_2S_3的密度为 2.8，可以算出每升内的粒子数为 6×10^{17} 个。计算在 0°C 时的渗透压为

$$\Pi = cRT = \frac{6\times10^{17}}{6.02\times10^{23}}\times62.3\times273$$

$$= 0.017\ \text{mmHg} = 0.23\ \text{mmH}_2\text{O}$$

这样小的渗透压在实验室中不易测准，所以溶胶的渗透压没有多大实际意义。这样稀的浓度，使其他依数性质，如沸点升高，冰点降低等，更是微不足道。

§4-6 沉降与沉降平衡

溶胶中粒子的比重，一般大于液体，在重力场的作用下，胶体粒子会沉降。沉降是溶胶动力不稳定性的主要表现。沉降的结果，使得溶胶下部的浓度增加，上部浓度降低，破坏了它的均匀性。这样又引起了扩散作用，下部较浓的粒子将向上移动，使体系浓度趋于均匀。沉降作用与扩散作用，恰好相反。沉降与扩散，可以看作是矛盾的两个方面，构成了体系的动力稳定状态。

若胶体粒子为球形，半径为 a，比重为 ρ，分散介质的比重为 ρ_0，则向下沉的重力 F_1 为

$$F_1=\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g$$

式中 g 为重力加速度。粒子是以速度 v 下沉，按 Stokes 定律所受阻力 F_2 为

$$F_2=6\pi\eta av$$

当 $F_1=F_2$ 时，粒子是以匀速下降，则

$$v=\frac{2a^2(\rho-\rho_0)}{9\eta}g \tag{4-17}$$

要满足上式，必须符合以下三个条件。

(1) 球形粒子的运动要十分缓慢，周围液体呈层流分布。

(2) 粒子间距离是无限远，即粒子间没有相互作用，粒子容器壁也无作用。

(3) 液相是连续介质。

由式(4-17)可以看到，沉降速度 v 与 a^2 成正比，所以粒子的大小对沉降速度影响很大。根据此式可以计算出各种大小不同粒子上升(或下降) 1 cm 所需的时间，现以金和苯的粒子为例，列于表 4-2 中。

表 4-2 悬浮在水中的粒子上升或下降 1 cm 所需时间

粒子半径(μm)	金	苯
10	2.5 s	6.3 min
1	42 min	10.6 h
0.1	7 h	44 d
0.01	29 d	12 a
0.0015	3.5 a	540 a

由表中可以看出，大于 0.1μm 的粒子，放置一段时间以后，似乎都会下沉到容器的底部。但实际情况并非如此。因为式(4-17)的计算，是假定体系处在静止、孤立的平衡状态下，而实际上还有外界条件的影响，如温度的对流、机械振动等，都会阻止沉降。特别是粒子小于 0.1 μm 时，还应考虑与沉降作用相对抗的扩散作用。因此，当粒子下降到某一程度，所产生的浓度梯度，使得这两种作用力相等时，体系处在沉降平衡的状态。在平衡状态下，容器底部的浓度最高，随着高度的上升，浓度逐渐下降，这种浓度的分布与地球表面上大气层分布相似。

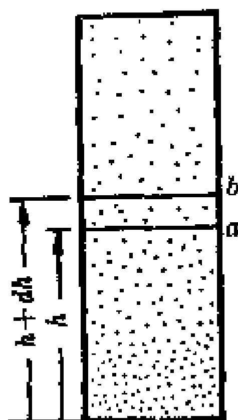


图 4-10 溶胶的沉降平衡状态

若一个圆柱形容器，它的截面积为一个单位，如图4-10所示，在高度为 h 的 a 处，粒子的摩尔浓度为 c，在高度为 $h+dh$ 的 b 处的浓度为 $c-dc$。在 a、b 两层间的容积为 dh，它的总扩散力为

$$d\Pi = RTdc$$

在 dh 容积内的总粒子数为 $\left(\frac{c+c-dc}{2}\right)N_A dh$，即 $cN_A dh$，N_A 为阿伏加德罗常数。那么，每个粒子向上扩散力应为 $RTdc/$

$cN_A dh$。每个粒子在溶剂中所受的重力为$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g$。当达到平衡后，重力应等于扩散力，则

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g = -\frac{RT}{N_A c}\frac{dc}{dh}$$

式中的负号是因为浓度随高度的升高而减少，积分上式得

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g(h_2-h_1) = \frac{RT}{N_A}\ln\frac{c_1}{c_2}$$

或

$$c_2 = c_1\exp\left[-\frac{N_A}{RT}\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g(h_2-h_1)\right] \tag{4-18}$$

为检证此式的正确性，Perrin 用大小在 1μm 左右的均分散藤黄溶胶粒子，分散在水中，注入圆柱形容器内，待到达平衡后，测定不同高度的粒子浓度，将测得的不同高度粒子数，代入式(4-18)，求得 N_A 为 6.8×10^{23}。Westgren 用同样方法测定均分散的金溶胶的粒子分布，求得 N_A 为 6.05×10^{23}。这些数据与阿伏加德罗常数很接近。这就表示式(4-18)比较正确。

粒子的浓度随高度的不同的分布情况，决定于粒子半径和它与介质的密度差。粒子半径愈大，则浓度随高度变化也越明显。在表 4-3 中列举几种不同大小的均分散体系的分布情况，这些数据都是在没有外界干扰条件下得到的。

表 4-3　高度分布定律

体　　系	分散度(直径 nm)	粒子浓度降低一半时的高度
藤黄悬浮体	230	3×10^{-3} cm
粗分散金溶胶	186	2×10^{-5} cm
金溶胶	8.35	2 cm
高分散金溶胶	1.86	215 cm
氧气	0.27	5 km

在表 4-3 中，氧气浓度降低一半的高度为 5 km，这与地面上 5 km高度的大气压降低一半的情况相符。粒子直径为1.86 nm 的金溶胶，在 10 cm 高度，浓度只改变了 2%，所以这类金溶胶在外观上看不出有沉降的粒子。可是直径为 186 nm 的金溶胶粒子，只要高度到 2×10^{-5} cm 处，它的浓度就减低一半。这类溶胶实际上已完全沉降了。所以小粒子的溶胶，能自动扩散，并使整个体系均匀分布，这种性质称为动力稳定性。而粗粒子的溶胶，由于布朗运动微弱，沉降则成为它的主要特征，称为动力不稳定性。

多分散体系的沉降平衡较为复杂，各种大小不同的粒子的分布平衡是不一样的。所以达到平衡以后，上部粒子的平均大小要小于下层粒子的平均大小。如果在一个很高的圆柱形容器内，盛以粒子大小不同的多分散体系，放置足够长的时间，粒子大小的分布，将随柱的高度而不同。实际工作中，就是按此原理，对多分散体系的粒子大小进行分级筛选。

§4-7 沉降分析

在生产实际中所遇到的体系，绝大多数为多分散悬浮体，半径一般在 0.1 μm 以上。体系的粒子大小分布关系到产品质量和生产工艺，沉降分析是测定体系粒子大小分布的一种较简便方法。

如果粒子是均分散体系，通过测定粒子下沉的速度 v，就能求得半径 a，从式(4-17)得

$$a=\left[\frac{9}{2}\frac{\eta v}{(\rho-\rho_0)g}\right]^{1/2}=\left[\frac{9}{2}\frac{\eta}{(\rho-\rho_0)}\frac{1}{g}\right]^{1/2}\left[\frac{h}{t}\right]^{1/2} \qquad (4\text{-}19)$$

式中 h 是在 t 时间内粒子下沉距离。

事实上，这种体系极为罕见，大多数的体系是由大小不等的粒子组成。对于多分散体系的粒子大小分布的测定方法如下。

如图 4-11 所示。在悬浮液的液面下，放一个轻而薄的金属

盘，用极细的金属丝(或玻璃丝)将盘与天平相连，随时可称得其重量。盘子离液面距离为 h，在 t 时间内落入小盘的沉积物之重为 m。沉积物包括两部分，一部分是半径超过某一数值 a_1 的粒子，在 t 时间内可以完全沉降在盘上的重量为 m_1，半径 a_1 可以用距离 h 值代入式(4-19)计算得到。另一部分是半径小于 a_1 的粒子，这些粒子只有部分沉降在盘上，设这部分粒子的沉降量的速度是常数，$v=\frac{dm}{dt}$，在 t 时间后这部分沉积物之重为 $t\frac{dm}{dt}$，所以在 t 时间内两部分沉积的总重量为

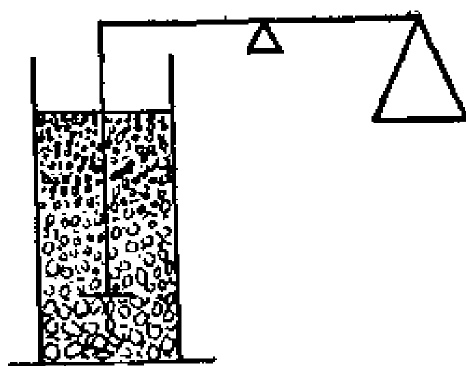


图 4-11　沉降天平示意图

$$m=m_1+t\frac{dm}{dt}$$

式中 m_1 为在 t 时间内已经完全沉降在盘内的分散相中较粗的粒子，而第二部分只是部分沉降的粒子，以 t 对上式微分，得

$$\frac{dm}{dt}=\frac{dm_1}{dt}+\frac{dm}{dt}+t\frac{d^2m}{dt^2}$$

即

$$\frac{dm_1}{dt}=-t\frac{d^2m}{dt^2} \tag{4-20}$$

欲求得粒子大小的分布曲线，必须求得 $\frac{dm_1}{da}$，将 a 与 $\frac{dm_1}{da}$ 作图，就是粒子分布曲线。$\frac{dm_1}{da}$ 可由下式变换求得

$$\frac{dm_1}{da}=\frac{\frac{dm_1}{dt}}{\frac{da}{dt}} \tag{4-21}$$

由式(4-19)，得

$$t=\frac{h}{v}=\frac{9\eta}{2a^2(\rho-\rho_0)}\cdot h$$

令 $\frac{9\eta h}{2(\rho-\rho_0)}=K$，$K$ 是体系的常数，则

$$t=\frac{K}{a^2}$$

或

$$a^2=\frac{K}{t} \tag{4-22}$$

式(4-22)对 t 求微分得

$$\frac{da}{dt}=-\frac{K}{2at^2}=-\frac{a}{2t}$$

将$\frac{da}{dt}$和$\frac{dm_1}{dt}$代入式(4-21)，得

$$\frac{dm_1}{da}=\frac{2t^2}{a}\frac{d^2m}{dt^2} \tag{4-23}$$

这是粒子分布的基本方程式，如果在实验过程中，随时记录小盘内沉积物重量 m，将 m 和 t 作图，得图 4-12，若在 t' 的一点作一切线，与纵坐标相交的截矩 A，即等于 m_1，因为

$$m_1=A=m-t\frac{dm}{dt} \tag{4-24}$$

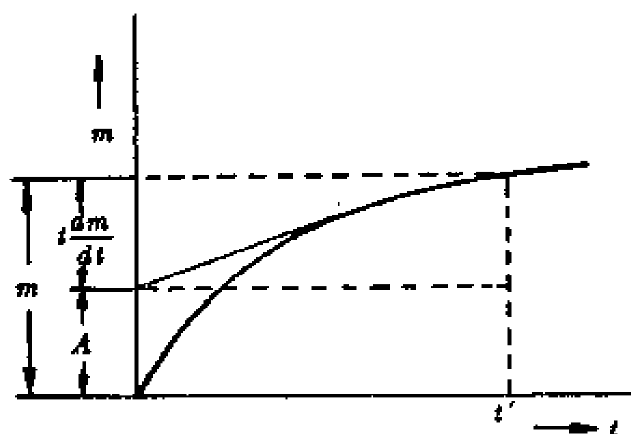


图 4-12　沉降曲线

因此，通过曲线上不同时间的各点，作出许多相应切线，就能得到各个时间的切线在纵坐标上的截矩 A，那么每个时间间隔 Δt，也就有相应的 ΔA，$\frac{\Delta A}{\Delta t}=\frac{dA}{dt}$，因为 $\frac{dA}{dt}$ 就等于 $\frac{dm_1}{dt}$，将 $\frac{dm_1}{dt}$ 代入式(4-20)，即得 $\frac{d^2m}{dt^2}$，再将 $\frac{d^2m}{dt^2}$ 代入式(4-23)得 $\frac{dm_1}{da}$。同时以不同时间的 t 代入式(4-22)，可以算出各时间相应的 a，于是以 $\frac{dm_1}{da}$ 为纵坐标，以 a 为横坐标作图，得图 4-13 所表示的分布曲线。

全部实验过程要符合 Stokes 公式所提出的条件，应当保持恒温、防止对流，天平也可改为灵敏的石英弹簧、扭力天平等。全部实验最好在二小时内完成。

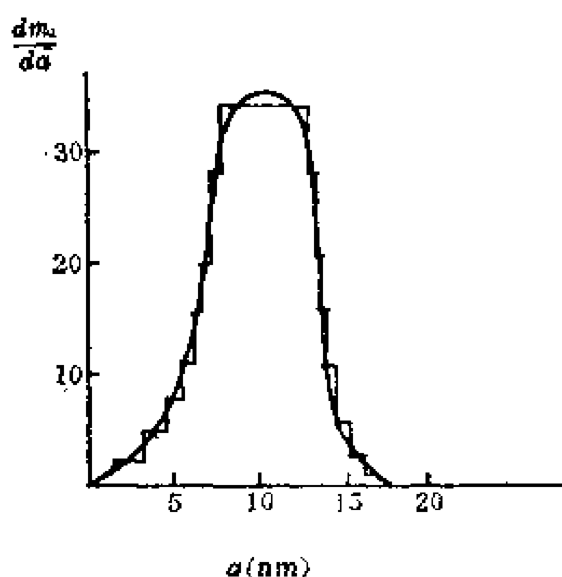


图 4-13 粒子大小分布曲线

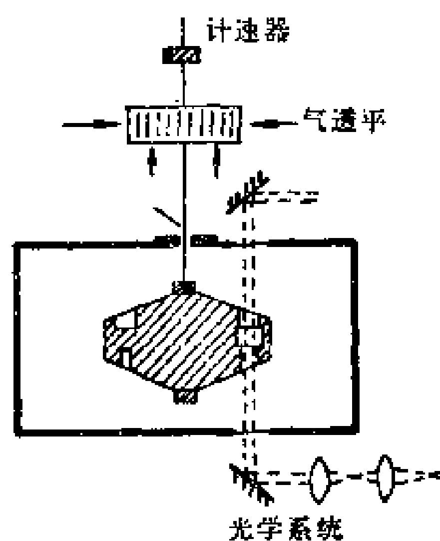


图 4-14 气动超离心机的主要部件

§4-8 超离心力场下的沉降

以上讨论都是在重力场条件下测定的，这种方法仅限于粗分散体系，它能够测定粒子半径最小极限为 85 nm。正如表 4-2 所列举的，凡是小于 1 μm 的胶体分散体系的粒子沉降十分缓慢。

0.1μm 的金溶胶粒子下降 1cm 需要 7 小时，而且在沉降过程中还要受到扩散、对流等的干扰。所以胶体粒子在重力场下基本上不能沉降。

自从超离心机问世以后，沉降分析的方法和原理才推广到胶体分散体系。当前，超离心机的主要用途是蛋白质等生物物质的研究，它不但能测准大分子的分子量，还能分离和提纯生物物质。

1924年，Svedberg 最初安装的离心机的转速为10000～15000转·分$^{-1}$。现在已高达 100000～160000 转·分$^{-1}$，离心力为重力场的 10^6 倍，在这样强的离心力场下，再小的蛋白质分子也能分离，用沉降平衡法甚至可求出蔗糖的分子量($M=341$)。

超离心机的装置如图 4-14，并附有光学测量装置。用照相的方法，可连续记录在不同时间内沉降界面的移动。样品盛于扇形容器中，放入离心机内，转子半径一般为 18 cm，在减压下通入氢气以保持恒温。最初，Svedberg 是用油涡轮机带动的，现在已改为气涡轮机，或电机带动。

超离心力场与重力场相似，如果胶体粒子是均分散体系，在超离心力场作用下，沉降的过程中有明确的界面，由界面的移动速度，即可算出粒子大小，这种方法叫做沉降速度法。另一类胶体，它的粒子虽是均分散体系，但太小，在超离心力场作用下还不足以使粒子一沉到底，所以没有明确的界面，在超离心力场下，胶体形成大气式分布的沉降。通过沉降平衡状态的计算，也可得到胶体粒子的大小，这种方法叫做沉降平衡法。分别介绍如下。

1. 沉降速度法

在离心力场下，设一个粒子的质量为 m，体积为 V，离开转动中心的距离为 x，若转动角速度为 ω，则同时有三种力作用于粒子，即(1)离心力 $F_c=m\cdot\omega^2x$；(2)浮力，等于粒子同体积被置换溶液的质量 m_0 的离心力，$F_b=-m_0\omega^2x$；(3)粒子移动时所受摩擦力 $F_d=$

$-fv$, v 为粒子运动速度, f 为摩擦阻力系数, 如果粒子以匀速 v下沉, 则

$$F_c+F_b+F_d=0$$

将各项代入后, 得

$$\omega^2x(m-m_0)=fv$$

令 $\bar{V}$ 为胶体粒子的偏比容(partial specific volume), 则$m_0=m\rho\cdot\bar{V}$, ρ 为溶液比重, 所以

$$\omega^2xm(1-\rho\bar{V})=f\frac{dx}{dt} \tag{4-25}$$

令 S 为沉降系数比, 则

$$S=\frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2x} \tag{4-26}$$

S 的物理意义是每单位离心力作用下的沉降速度。若按 CGS 制, 它的单位是秒, 因为 $cm\cdot s^{-1}/cm\cdot s^{-2}$。通常为 10^{-13} s, 故 10^{-13} s 的单位称为 1 svedberg, 用符号 S 来表示, 将 S 代入式(4-25), 得

$$\frac{m(1-\rho\bar{V})}{f}=S$$

由式(4-7)得 $f=kT/D$, 故上式可写成

$$\frac{mD(1-\rho\bar{V})}{kT}=S$$

根据 S 的定义, 积分式(4-26), 可得不同时间的分界面位置

$$\omega^2S\int_{t_1}^{t_2}dt=\int_{x_1}^{x_2}\frac{dx}{x}$$

在时间 t_1, 界面与旋转中心距离为 x_1, 时间 t_2 时为 x_2, 积分结果为

$$S=\frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2(t_2-t_1)}$$

故式(4-25)又可写成

$$m=\frac{kT\ln(x_2/x_1)}{D(1-\overline{V}\rho)(t_2-t_1)\omega^2} \tag{4-27}$$

根据不同时间界面移动位置的数据，代入上式，即可求得每个粒子重，如要得粒子的摩尔质量，则式(4-27)又可写成

$$M=\frac{RT\ln(x_2/x_1)}{D(1-\overline{V}\rho)(t_2-t_1)\omega^2} \tag{4-28}$$

式中 R 是气体常数。

沉降速度法必须要有清晰的界面移动，所以对于均分散体系比较合适。而多分散体系由于有一很宽的分界面，当胶体粒子相差较大时，在 dc/dx 对 x 图上可以有几个高峰，经过处理还能得到粒子大小的分布曲线。这是本方法的一个最大优点。

2. 沉降平衡法

在离心管内，假定横截面的面积为 A，胶体溶液盛于管内，在超离心力场的作用下，胶体粒子经过横截面的速度为 $\frac{dm}{dt}$，此处浓度是 c，用单位体积内的粒子数来表示，浓度梯度为 $\frac{dc}{dx}$。由于离心力作用的沉降速度为 $\frac{dm}{dt}=cA\left(\frac{dx}{dt}\right)$。至于扩散作用，根据Fick 第一定律，其速度为 $-DA\left(\frac{dc}{dx}\right)$。达到平衡时

$$c\frac{dx}{dt}=D\frac{dc}{dx}$$

由式(4-7)及式(4-25)得

$$\frac{dx}{dt}=\frac{mD(1-\overline{V}\rho)\omega^2 x}{kT}$$

积分后得

$$m=\frac{2kT\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(1-\bar{V}\rho)(x_2^2-x_1^2)} \tag{4-29}$$

式中 c_1 为距离轴心为 x_1 处的浓度，c_2 为距离轴心 x_2 处的浓度，ω 为离心机的角速度，若要求粒子的摩尔质量 M，则式(4-29)可写成

$$M=\frac{2RT\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(1-\bar{V}\rho)(x_2^2-x_1^2)} \tag{4-30}$$

c_1 和 c_2 都是经过相当长的一段时间达到平衡以后的浓度，也就是溶胶的扩散力和沉降力相等时的状态。沉降平衡法可以直接从不同轴心距 x，和它们相应的浓度，即可求得粒子重 m，它不需要另测扩散系数。所以与粒子形状和溶剂化无关，要比沉降速度法方便得多，而且也无需求出浓度的绝对值，只要相对值就可以，如光密度、折光率等。沉降平衡法的另一优点，就是可以求得很微小粒子之重，或较小化合物的分子量，甚至如蔗糖一类的分子量，也可用沉降平衡法求出。但是，沉降平衡法也存在一些缺点，例如要使溶胶达到平衡，需要离心几天，并保持离心机速度不变，这不仅操作手续上十分麻烦，而且要在那么长的时间内，要绝对避免环境对它的干扰，也是很困难的。

在沉降平衡的操作过程中，应当避免粒子之间的聚集或絮凝，因此，有时应当适量地加入一些分散剂。

以上讨论的沉降平衡和沉降速度，仅适用于不带电的粒子，实际上，各种溶胶的粒子都带有电荷，在离心力场下，粒子的移动并不带动外层相反电荷的离子氛。粒子的移动使相反电荷的离子留在运动粒子的后面，造成一个静电引力场的电势梯度，引力场的作用与离心力场相反，使胶体粒子的移动速度减慢。所以电荷的影响延缓了粒子的沉降速度。

粒子外层的电荷影响是能够克服的，只要消除外层的电解质离子即可，通常的方法是加入较多的电解质，来消除形成的扩散双电层。但是要保证溶胶粒子的稳定和不变。

（二）光学性质

§4-9 Tyndall 效应

在暗室里将一束强光射过胶体溶液，在光的垂直方向上观察，可以清楚地看到明显的光径。光线愈强，则光的路程也就愈清楚。这种现象称为 Tyndall 效应。

最初 Tyndall 效应作为胶体溶液的主要特征，因为真溶液或纯液体用肉眼是观察不到上述现象的。Tyndall 效应的另一特点就是带色。如氯化银、溴化银等溶胶，在光透射方向上观察，呈浅红色，在垂直方向看到的却是蓝色，这个蓝色称为 Tyndall 蓝。

当一束光线射向一溶胶时，只有一部分光线能通过，其余部分则被吸收、散射或反射。光的吸收情况主要决定于体系的化学组成，而光的反射和散射的强弱与分散体系的分散度有关。粒子直径大于入射光的波长时，粒子能起反射作用。粒子直径小于光的波长时，就发生散射。可见光的波长大约在 400～700 nm 之间，而溶胶粒子大小在 1～100 nm，比可见光的波长小，因此溶胶的 Tyndall 效应的光是散射光，不是反射光。在粗分散体系中的粒子直径，可高达 1000～5000 nm，比可见光的波长大得多，因此在光的照射下发生反射光。对粗分散体系，例如乳状液，看到的是呈混浊状的乳光。所以溶胶有较强的光散射，是它的主要特征。

许多溶胶是无色的，因为它对可见光的各波段的光吸收均很弱，并且吸收大致相同。如果溶胶对可见光中的某一波长有较强的选择性吸收，则透射光中该波长部分将变弱，这时透射光将呈该波长光的补色光。例如：红色金溶胶，是对 500～600 nm 波长的

绿色光有较强的吸收，而透过金溶胶后，光的颜色为其补色，所以呈红色。这种对光的某种波长有较强的选择性吸收，主要取决于体系的化学结构。然而溶胶中粒子大小不同也能引起颜色变化。例如：金溶胶粒子大小不同呈现各种颜色，在分散度很高粒子很微小时，金溶胶呈红色，吸收峰约为500～550 nm，这是由于散射很弱的缘故。当胶体粒子增大后，散射就增强，随着粒子的逐渐增大，体系的最大吸收峰波长也逐渐向长波方向移动，溶胶的颜色也将由红色逐渐变成蓝色。这种颜色的变迁是由于溶胶中粒子大小迭变所引起的，是体系散射的结果，不是体系真正的光的吸收。

Ostwald 曾对银溶胶老化进行观察，溶胶的老化过程是溶胶粒子变大过程，因此它的外观颜色也将随粒子的增大而变化，其变化情况如下

粒子直径(nm)	10～20	25～35	35～45	50～60	70～80	120～130
银溶胶颜色	黄	红	紫红	蓝紫	蓝	绿

各种溶胶分散度的降低过程，颜色一般也是从黄红色变成蓝绿色。不过影响溶胶对光吸收的因素十分复杂，除了体系化学结构外，粒子本身的结构，以及界面结构性质都能影响溶胶的颜色，目前还没有一个规律可循。

§4-10 超显微镜的原理和应用

人们用肉眼所能辨别的物体，最小极限为0.2 mm。有了显微镜以后，所能辨别的极限可以小到200 nm，视野扩大了一千倍。物体再小显微镜也看不到了，这是干涉和衍射的关系。要观察溶胶粒子就需要用超显微镜。

超显微镜的原理是：在暗室内，将一束强光侧向射入观察体系内，在入射光的垂直方向上用普通显微镜观察，这样就避免了光直

接照射物镜，也消除了光的干涉。但是看到的是粒子散射光点，不是粒子的象。因此在超显微镜下看整个体系，是以黑暗为背景，闪烁出一个个亮点，尤如在黑夜太空中的星光。换言之，超显微镜是用显微镜观察胶体中的 Tyndall 现象。

超显微镜的结构很简单，装置如图 4-15，光源必须较强，一般

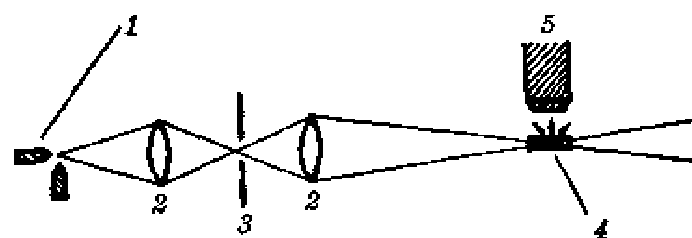


图 4-15 超显微镜示意图

1—电弧光源 2—聚光透镜 3—光栏 4—溶胶 5—显微镜

用弧光灯，然后经透镜聚光于盛溶胶的器皿中，在入射光的垂直方向用显微镜观察。由于光没有入射物镜，只有溶胶粒子的散射。散射光的强弱决定于分散的质点与分散介质间的折射率差别，憎液溶胶的差别较大，所以散射光点较强，即使粒子小到 5 nm，都能看到以黑暗为背景的闪烁亮点。如果胶体表面上水化作用较强，观察就不那么清晰了。

在超显微镜下，是看不到胶体粒子的真实面貌，即既看不到它的大小，也看不到它的形状。但是超显微镜在研究胶体分散体系上却是十分有用的工具，它的一般应用有：

1. 测定溶胶粒子大小

用光栏狭缝的宽度，严格调节光束的厚度，并在显微镜的物镜内装好方格的标尺。如果入射光的厚度是严格准确的，那么在显微镜下所观察溶胶的体积 v 就可以确定。若分散物质的比重为ρ，重量浓度是 c，测得在 v 体积内的粒子数为 n，则单位体积内的粒子数 ν 为

$$\nu=\frac{n}{v}$$

由 ν 和 c 之比即可求得胶体单个粒子之重 m，为

$$m=\frac{c}{\nu}$$

因为粒子的比重是已知的，那么粒子体积为 m/ρ。这里求得的体积是平均值，是数均体积。

2. 布朗运动和涨落现象的观察

在一定的小体积范围内，观察溶胶粒子出现的次数，一般取能够出现 10 个左右粒子的小体积为宜，观察 100～200 次，取其平均值。

3. 确定胶体粒子形状

在一定的分散度内，胶体粒子的散射光强度与粒子向光面大小有关，向光面愈大，则光点愈强。假定粒子有大小不同的几个面，在布朗运动过程中，时而大的面向光，时而小的面向光。在超显微镜下可以看到时而变亮、时而变弱的闪光现象。胶体粒子的形状一般有三种情况：第一类：如球形、正四面体、正八面体等。它们三个轴长相等。所以在超显微镜下看到的是不闪光的闪点。第二类：是一长轴两短轴的棒形结构，静止时看到有闪光现象，但在流动时闪光现象消失。第三类：是两长轴一短轴的片形结构，不论是静止或流动都有闪光现象发生。因此借助于超显微镜的观察可以区别出胶体粒子的上述形状。

4. 胶体溶液分散度的估计

由子向光面大小可以决定光点的强弱，因此对某种溶胶，根据光点的强弱，就可以确定溶胶粒子的分散性。如光点都一样亮，那么是均分散体系。如光点亮度差别很大，表明粒子的大小相差也很大。

5. 研究聚沉动力学过程

用连续摄影的方法，记录溶胶的聚沉过程。

6. 沉降平衡的研究

用超显微镜测定在一定高度下，单位体积内的胶体粒子数，然后进行沉降平衡的研究。

7. 配合电泳仪，测定胶体粒子的电泳速度，可以得出胶粒带电性质。

超显微镜虽然只能看到溶胶粒子的光点，但是设备简单，方法简便，在普通实验室内都能进行。如要观察溶胶粒子的全貌，则应借助于电子显微镜，手续和设备则就复杂多了。

§4-11 Rayleigh 散射

当一束光通过介质时，在入射光以外的其他方向上，也能观察到光的现象，叫光的散射。产生散射的因素很多，这里只讨论 Rayleigh 散射。

1. 光散射基本原理

光波是电磁波，当光照射在某一粒子上时，若粒子的直径小于光的波长，则光波激发粒子振动。光波中的电矢量 $\vec{E}$，使粒子中的分子的外层电子，相对于其平衡位置作强迫振动。于是在粒子上就产生了按入射光的频率作振动的偶极子，偶极子强度以 $\vec{\mu}$ 表示，其方向是电子指向其平衡位置。偶极子强度与光的电矢量成正比，即

$$\vec{\mu}=\varepsilon_0\alpha\vec{E}$$

式中 α 为介质的极化率，ε_0 为真空介电常数，若入射光是沿 y 方向传播，如图 4-16，电矢量 $\vec{E}$ 是 z 方向的偏振光。这里取偶极子为坐标原点，光的频率为 ω，则

$$\mu_z=\varepsilon_0\alpha\vec{E}_z=\varepsilon_0\alpha\vec{E}_{0z}\cos\omega t \tag{4-31}$$

式中 t 是时间，可见偶极子是以入射光的频率作简谐运动的。

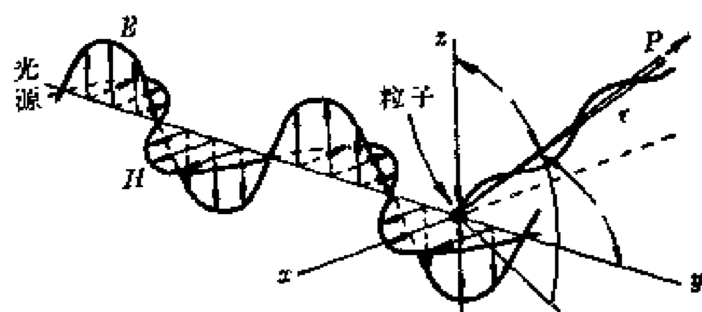


图 4-16　由一个粒子所引起的散射

振动的偶极子相当于次级光源向空间发射的电磁波，这就是散射光源。若介质是光学均匀的，无其他粒子存在，则散射光波因相互干涉而抵消，除在入射光方向观察到入射光外，其他方向是看不到散射光的。若介质中有胶体粒子，或因介质分子的热运动而引起的局部密度涨落等原因，介质的极化率和折射率发生了局部变化，破坏了介质的光学均匀性，散射光波没有因相互干涉而抵消，于是就产生了光散射现象，这种散射称为 Rayleigh 散射。

若振动偶极子在坐标的原点上，并在 z 轴方向上振动。在离原点距离为 r 处有一点 P，与 x、y、z 三个轴的夹角分别为 ϕ、θ、ψ。振动偶极子所发射的电磁波的电矢量为 $\vec{E}'$，磁矢量为 $\vec{H}'$。如图

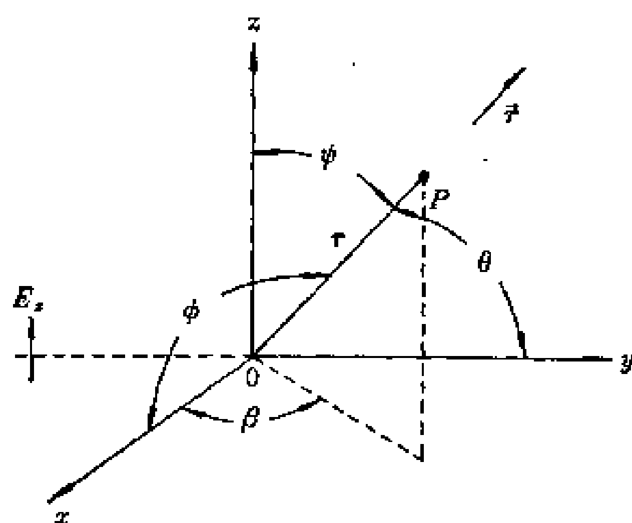


图　4-17

4-17 所示，$\vec{r}$ 为光传播方向，$\vec{E}'$ 和偶极子有以下关系[注]

$$\vec{E}'=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 rc^2}\overrightarrow{\frac{\partial^2\mu_z}{\partial t^2}}\sin\psi \tag{4-32}$$

式中 ψ 为 $\vec{r}$ 与 z 轴夹角，c 为光速。$\vec{E}'$ 是对 z 轴对称的，将式(4-31)微分后代入式(4-32)得

$$|\vec{E}'|=\frac{\varepsilon_0\alpha\omega^2}{4\pi\varepsilon_0 c^2 r}\vec{E}_{0z}\sin\psi\cos\omega t \tag{4-32a}$$

故散射光的振幅为

$$\vec{E}'_0=\frac{\alpha\omega^2}{4\pi c^2 r}\vec{E}_{0z}\sin\psi \tag{4-32b}$$

已知光强与电矢量的振幅平方成正比，故在 $\vec{r}$ 方向光散射强度为

$$i=(\vec{E}'_0)^2=\frac{\alpha^2\omega^4\vec{E}_{0z}^{\,2}}{16\pi^2c^4r^2}\sin^2\psi$$

因为圆频率为 $\omega=2\pi\nu$，已知波长 $\lambda=c/\nu$，故

$$i=\frac{\alpha^2\pi^2E_{0z}^2}{\lambda^4r^2}\sin^2\psi \tag{4-33}$$

散射光强度 i 与波长 λ 的四次方成反比，散射光的强度在 yz 面上的分布如图 4-18。当 $\psi=0$ 时，即偶极子振动方向，没有散射

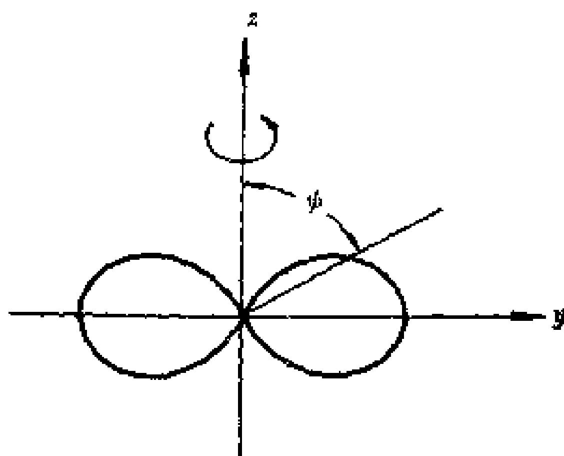


图 4-18　散射光强示意图

[注]　此式来源可查阅一般电动力学书籍。

光。当 $\psi=90^\circ$ 处，即在 xy 平面内，散射光最强。

若沿着 y 轴传播的入射光为自然光，在 xz 平面上应有各种方向的自然光的振动光，用矢量分析比较复杂，但是可以将自然光的电矢量分解为互相垂直的两个振动的平均光强之和来表示，设自然光的电矢量为 $\vec{E}_0$，它在 xz 平面内对于 x 轴的投影夹角为 γ，见图4-19，则

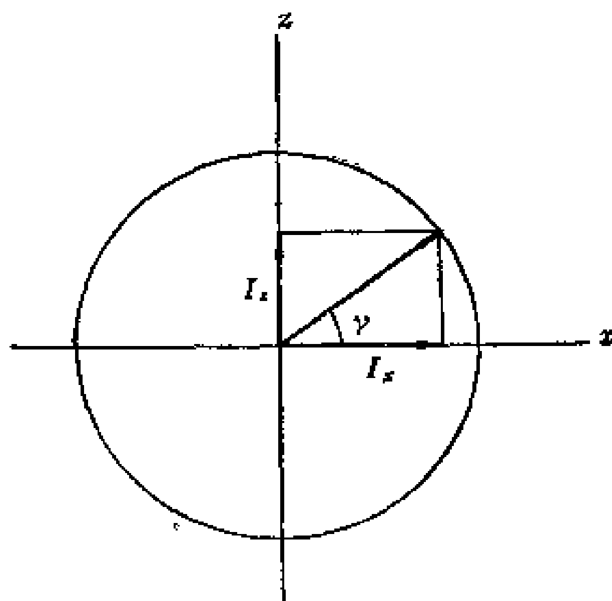


图 4-19　自然光电矢量的解析分析

$$I_x=E_x^2=E_0^2\cos^2\gamma$$

$$I_z=E_z{}^2=E_0^2\sin^2\gamma$$

I_x 的平均值为

$$\bar{I}_x=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}E_x^2d\gamma=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}E_0{}^2\cos^2\gamma d\gamma$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}E_0^2\ \frac{(1+\cos2\gamma)}{2}\ d\gamma=\frac{E_0^2}{2}$$

同理，I_z 的平均值为

$$\bar{I}_z=\frac{E_0^2}{2}$$

因此在 z 方向上的电矢分量使偶极子在 z 方向上振动，对于 P 点上的散射光强，从式(4-33)得

$$i_z=\frac{\alpha^2\pi^2}{\lambda^4r^2}\cdot\frac{E_0^2}{2}\sin^2\psi$$

在 x 方向上的电矢分量使偶极子在 x 方向上振动，同样在 P 点上的散射光强度为

$$i_x=\frac{\alpha^2\pi^2}{\lambda^4r^2}\cdot\frac{E_0^2}{2}\sin^2\phi$$

式中 ϕ 为 $\vec{r}$ 与 x 轴的夹角，故总的光强 i 为

$$i=i_x+i_z=\frac{\alpha^2\pi^2}{2\lambda^4r^2}\cdot E_0^2(\sin^2\phi+\sin^2\psi)$$

令 θ 为 $\vec{r}$ 与入射方向(即 y 轴)的夹角，从图 4-17 坐标得

$$\cos^2\theta+\cos^2\psi+\cos^2\phi=1$$

故

$$i=\frac{\alpha^2\pi^2E_0^2}{2\lambda^4r^2}(1+\cos^2\theta)$$

或

$$i=\frac{\alpha^2\pi^2I_0}{2\lambda^4r^2}(1+\cos^2\theta) \tag{4-34}$$

此式就是自然光的散射公式，I_0 为入射光的光强，在 yz 平面内其散射光强度的角度分布，如图 4-20 所示，因为式(4-34)内无其他

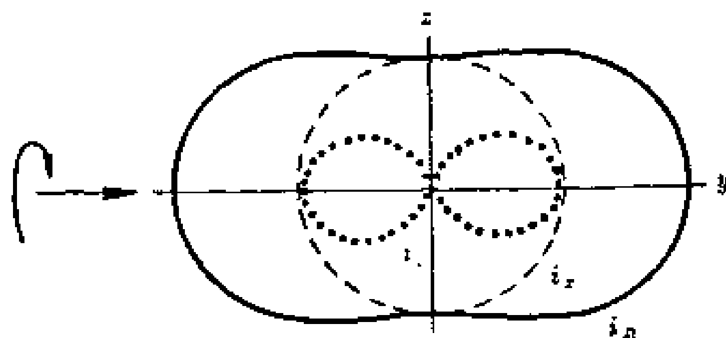


图 4-20 自然光的全散射

角度影响，散射光强只和 θ 角有关，所以光散射面是以 y 轴为中心旋转的哑铃曲面。光散射对 z 轴是对称的，若在 $\theta=90^\circ$ 的平面内，因 $i_z=0$，所以在 xz 平面内的散射光只有 i_x 的散射光，是在 x 方

向振动的全偏振光。在 $\theta=0$ 的方向上，i_x 和 i_z 均不为零，所以包括一切方向振动的电矢量，故仍为自然光，在其他方向观察到的则为部分偏振光。

2. 溶胶的散射现象

以上讨论的是单位体积内只有一个散射中心，所以散射光强度是由一个微粒提供的。若所讨论的是稀溶胶，粒子的间距很大，所以散射光互不干涉，因此单位体积内散射光强度应当是该体积内各散射质点的散射光之和，于是得

$$i(r,\theta)=\left[\frac{\pi^2\alpha^2}{2\lambda^4r^2}\right]I_0N(1+\cos^2\theta) \tag{4-35}$$

式中 N 代表单位体积内的粒子数目，这就是 Rayleigh 散射公式，只有当粒子远小于入射光的波长时，此式才能成立，一般大约为波长的 $\lambda/20$。

如果胶体粒子在体系内排列十分整齐，如晶格那样，则每个粒子所产生的散射光会相互干涉，使散射光消失，强度为零。但是由于布朗运动的关系，溶胶粒子排列完全是无序的，使得散射光的相互干涉接近于零，散射现象比较明显。

在 Rayleigh 公式中，已知极化率 α 和介电常数 ε 有以下关系

$$\alpha=3v\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_2+2\varepsilon_1} \tag{4-36}$$

式中 v 为每个粒子的体积，ε_2 和 ε_1 分别为分散体和分散介质的介电常数，此式称为 Clausius-Mosotti 公式。由电磁理论知 $\varepsilon_r=\bar{n}^2$，ε_r 是相对介电常数，它的定义为 $\varepsilon_r=\varepsilon/\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$ 是真空的介电常数，$\bar{n}$ 为该物质的折射率，于是代入式(4-36)得

$$\alpha=3v\frac{\bar{n}_2^2-\bar{n}_1^2}{\bar{n}_2^2+2\bar{n}_1^2} \tag{4-37}$$

$\bar{n}_2$ 和 $\bar{n}_1$ 分别为分散相和分散介质的折射率，将 α 代入式(4-35)，得

$$i(r,\theta)=\frac{9\pi^2}{\lambda^4 r^2}\left(\frac{\bar{n}_2^2-\bar{n}_1^2}{\bar{n}_2^2+2\bar{n}_1^2}\right)^2 v^2 N I_0\left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right) \tag{4-38}$$

这是溶胶的 Rayleigh 散射公式，此关系式告诉我们以下几条规律。

(1) 从公式(4-38)可以知道，散射光强与入射光的波长四次方成反比，因此入射光的波长愈短，引起的散射光强度愈强。如果入射光是白光，那么散射光中主要是蓝色、紫色，则透射光中就出现红色或橙色光，散射光的颜色与透视光的颜色正好互为补色。这就是天空呈蔚蓝色的原因。

(2) 散射光强度与粒子体积的二次方成正比，实验证明，这只适用于粒子直径在 5～100 nm 的范围之内。粒子大于 100 nm时，散射光很弱，这主要是反射、折射等现象。散射光的下限并不严格，凡是粒子小于波长的高分散体系，都有光散射现象，所以散射并不是胶体分散体系的特有性质，只是在胶体范围内散射光强度最强。

(3) 散射光与体系的折射率有关。分散相与分散介质的折射率相差愈大，散射光就愈强。因此分散相与分散介质之间有明显的界面，则散射光很强。反之，如果界面比较模糊，固体表面上亲液性较强，那么散射光就比较弱，不能显示出有 Tyndall 效应。

(4) 散射光强度与单位体积内的粒子数目成正比。

(5) 散射光强度与入射光强度成正比，因此入射光必须聚敛，这样才能在超显微镜下观察到粒子的光点。

散射光的强弱还取决于测定方法及仪器构造，即 i 与 r 及 θ 有关。为了消除这两个参数的影响，采用一个叫 Rayleigh 比 R_θ，其定义为

$$R_\theta\equiv\left(\frac{ir^2}{I_0}\right)_\theta\left(\frac{1}{1+\cos^2\theta}\right) \tag{4-39}$$

因此

$$R_\theta = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}\alpha^2 N \tag{4-40}$$

若将N改为重量浓度，用 c ($g \cdot ml^{-1}$)来表示，若每个粒子的体积为 v, ρ 为其比重,则 $Nv\rho = c$, 从式(4-39)及式(4-40)，将式(4-38)改写为

$$R_\theta = \frac{9\pi^2}{2\lambda^4}\left(\frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_1^2}\right)^2 \frac{c}{\rho} \cdot v \tag{4-41}$$

若已知重量浓度为 c, 从测得散射光的强度，利用式(4-41)可计算出粒子体积 v, 因此用光散射法,可求得粒子大小。

如果粒子是个大分子，又是一个球形体，那么它的分子量为 $M = \frac{c}{N} \cdot N_A$。故上式又可表示为

$$R_\theta = \frac{9\pi^2}{2N_A\lambda^4\rho^2}\left(\frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_1^2}\right)^2 cM \tag{4-42}$$

Debye 曾首次利用光散射法测定蛋白质的分子量，获得较好效果。有关光散射法测定高分子分子量将在第八章详细讨论。

综上所述,对于粒子半径小于 $\lambda/20$ 的各向同性的小粒子，浓度很稀,并且粒子是不导电的，那么 Rayleigh 散射公式能很好地代表实验结果,否则情况就变得复杂。能满足这些条件的体系,称为Rayleigh 体系。

§4-12 球形大粒子的散射和吸收——Mie 散射[注]

上面讨论的光散射,只限于粒子半径小于波长,而且每个粒子作为一个散射点源,只有诱导电场偶极矩的振动,才能产生的散射现象。如果一个粒子上几个部分均能产生诱导偶极矩,那么发射的散射光波会彼此产生干涉作用，另外在粒子中还能产生多极电矩和多极磁矩。质点愈大这种电矩也愈复杂，因此大于波长的粒子

[注] Born, Wolf, *Principles of Optics*, 2nd(1964)p652.

就不再遵守 Rayleigh 散射规律。

Mie 从理论上解决了球形粒子的散射，由于推导过于复杂，这里仅简单地介绍 Mie 散射内容。他认为球形粒子只有多极电矩和多极磁矩的辐射，可用级数展开式来表示，级数中各项代表各级分波的贡献，各项级数前的系数是 m 和 q 的函数。m 为相对复折射系数，即粒子和介质的折光系数之比 $m=n/n_0$。令 $q=2\pi a/\lambda$，a 为球状粒子的半径，λ 是入射光在介质中的波长。

若散射只限于诱导偶极子、电矩和磁矩的贡献，那么在垂直于和平行于观察平面的散射光强度方程式为

$$\begin{cases} i_1=\dfrac{\lambda^2}{8\pi^2r^2}\left[\dfrac{a_1}{2}+\dfrac{1}{2}(a_1+P_1)\cos\theta\right]^2 I_0 \\ i_2=\dfrac{\lambda^2}{8\pi^2r^2}\left[\dfrac{a_1}{2}\cos\theta+a_2\cos^2\theta-\dfrac{a_2}{2}+\dfrac{P_1}{2}\right]^2 I_0 \end{cases} \tag{4-43}$$

在入射的非偏振光的强度为 I_0 的作用下，垂直于平面的散射光强度为 i_1，平行于平面的光强为 i_2。a_1、a_2 及 P_1 皆为 m 和 q 的函数。从式 (4-43) 表示的散射光强已不再是与 $1/\lambda^4$ 和粒子大小成正比，散射光的对称性也消失了，而且前向散射大于后向散射。虽然散射粒子仍是各向同性，但是在 90° 处的散射光也不是完全平面偏振。

当 $m\leqslant1.33$，$q\leqslant1$ 时，式(4-43)中的 a_1 和 a_2 分别代表电偶极子和电四偶极子的贡献，而 P_1 是磁极子的贡献；它们与 q、m 之间的关系是

$$a_1=2q^3\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)$$

$$a_2=-\frac{q^5}{6}\left(\frac{m^2-1}{m^2+\dfrac{3}{2}}\right)$$

$$P_1\simeq-\frac{q^5}{15}(m^2-1)$$

如果粒子很小，则只有 a_1 项起作用，而 a_2 和 P_1 均可略去。因此在式(4-43)内，将 i_1+i_2 合并，即为散射光的总强，就可以得到 Rayleigh 散射公式。

Blumer 对较大粒子的 Mie 散射级数求解，其计算结果见图

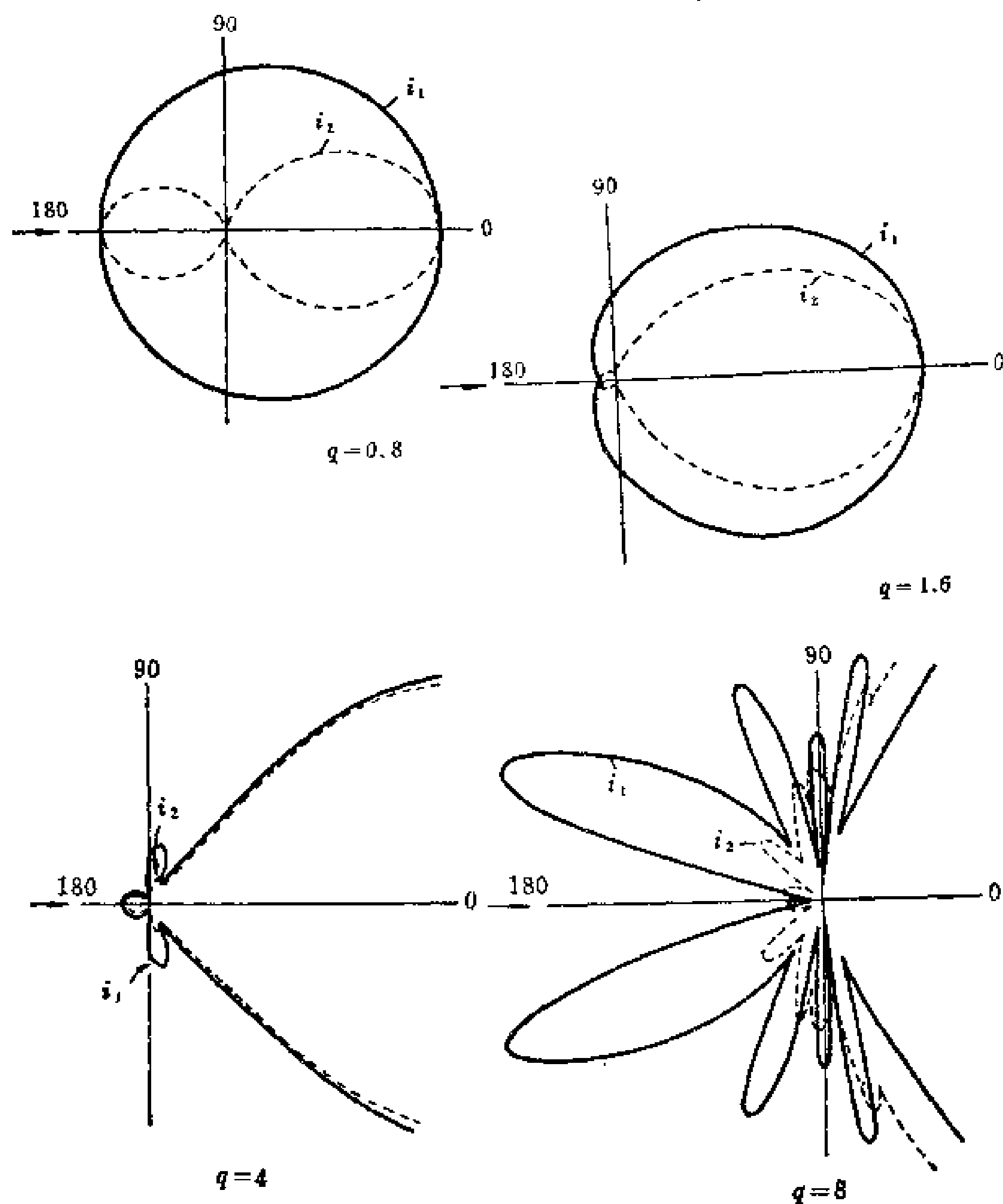


图 4-21　非导体球形质点的线性偏振光的散射极坐标

4-21。这里 $m=1.25$，表示散射光只随着粒子大小（即 q 值）而变，但是在不同角度上将有不同的光强。如果 $q=4$ 或 8，那么在光的强度分布上将出现极大和极小。如果入射光是白色的自然光，被照射体系是均分散体系，那么 q 值较高，各个波段颜色成分都有自己的复杂散射图。因此在不同角度观察，体系呈现不同颜色。

La Mer 和 Barnes 曾经用白光照射均分散的硫溶胶，发现从不同角度可以看到不同的颜色，这种颜色的排列，称为高级 Tyndall 效应，通常用"HOTS"表示。在硫溶胶内，红色和绿色光带最明显，随散射角的不同位置成比例出现。例如对粒子半径为 0.3 μm的均分散硫溶胶，出现红色光带的位置是 60°、100°和140°。如果半径是 0.4 μm 时，则红色光带的位置是 42°、66°、105°、132°和 160°。

"HOTS" 现象必须在均分散体系中才能观察到，因为多分散体系的溶胶，各种大小粒子都有自己的散射分布图，在各个角度上散射光必然会相互干涉，因此不会呈现"HOTS"现象。为了证明必需是严格的均分散溶胶才有"HOTS"现象，可以将两种粒子大小不同的溶胶，逐步相互混合，并随时观察 Tyndall 现象。实验证明，只要大约有 2% 不同大小的粒子，溶胶的"HOTS"现象将立即消失。

如果溶胶粒子属于导电的金属，例如典型的金溶胶，由于它对光有选择性吸收，所以有鲜艳的颜色。这种一般包含有两部分吸收。

（1）真正的选择性吸收，也称为消耗性吸收，这部分光将作为热而消失。

（2）保存性吸收，这部分光以散射形式消失。

显然粒子很细的金溶胶的消光作用是属于第一类，它是对光的选择性吸收，甚至没有散射现象。第二类的散射光强度将随粒

子增大而增强。所以红色的金溶胶是真正的吸收结果，蓝红色的金溶胶会有很强的 Tyndall 效应。

Mie 曾计算了金溶胶的吸收系数和散射系数，两者之和就是 Beer 定律中的消光系数。而且这两个系数均为 q 的函数，Mie 用级数形式来表示。Mie 公式告诉我们，光的吸收曲线的最大吸收峰与粒子大小关系很小。但是对散射光而言，粒子大小与最大吸收峰的波长位置有关。粒子很小时散射现象可以忽略，而较大粒子的散射光强度，大约比吸收光强度大 50%～100%，同时散射光的吸收波长最高峰随粒子的增大，向长波方向移动。这些与实际观察到的现象是一致的，因为金溶胶的吸收光谱的最高波峰的波长，随粒子增大，从绿经黄到红，所以其补色将相应地从红经紫而变到蓝。

（三） 电学性质

§4-13 溶胶粒子表面上电荷的来源

任何溶胶粒子表面上总带有电荷，有的带正电荷，有的带负电荷。其实不仅是溶胶，凡是与极性介质(如水)相接触的界面上总是带电的。界面电荷的存在影响到溶液中离子在介质中的分布，带相反电荷的离子被吸引到界面附近，带相同电荷的离子则从界面上被排斥。由于离子的热运动，离子在界面上建立起具有一定分布规律的扩散双电层。这种分布状态决定了溶胶电性质，以及其他的物理化学性质。

溶胶粒子表面电荷的主要来源有

1. 电离作用

有些溶胶粒子本身就是一个可以离解的大分子，例如蛋白质

一类的高分子电解质，它的羧基或胺基在水中离解成$-COO^-$，或$-NH_3^+$，从而使整个大分子带电。有的胶粒是许多可以离解的小分子缔合而成缔合胶体，例如肥皂这一类表面活性剂，在水中生成胶束，由于$RCOO^-Na^+$的离解，而整个胶束表面上带有大量的负电荷。

典型的憎液溶胶也有类似现象，例如，硅胶是许多SiO_2分子的聚集体。粒子表面上的SiO_2分子与水作用生成H_2SiO_3，这是一个弱电解质，在水中电离生成SiO_3^{-2}，使硅胶粒子带负电荷。

这类溶胶粒子的电性质与介质的pH有密切关系，仍以蛋白质为例，pH低时，分子带正电荷，pH高时，带负电荷，分子净电荷为零时介质的pH称为蛋白质的等电点。

2. 吸附离子作用

这是固体表面对电解质正负离子不等量吸附而获得电荷，这些物质(例如石墨、纤维等)在水中不能离解，但是可以从水中吸附H^+、OH^-或其他离子，从而使粒子带电。溶胶粒子的带电现象多数属于这种类型。

影响到对电解质正负离子的不等量吸附的因素主要有两个，由于水化能力强的离子往往留在溶液中，水化能力弱的离子则容易被吸附于固体表面，所以固体表面带负电荷的可能性比带正电荷的来得大，这是因为阳离子的水化能力一般比阴离子强的缘故。此外，实验还证明，凡是与溶胶粒子的组成具有相同的离子最容易被吸附。例如用$AgNO_3$和KBr制备AgBr溶胶时，AgBr粒子表面容易吸附Ag^+或Br^-离子，而对K^+和NO_3^-离子的吸附就很弱。这是因为AgBr晶粒表面上容易吸附继续形成结晶格子的离子。至于AgBr粒子带电性质，取决于溶液中Ag^+或Br^-离子的过量情况。这种规律称为Fajans规则。

3. 离子的“溶解”作用

由离子型的固体物质，所形成的溶胶，具有两种电荷相反的离子。如果这两种离子的溶解是不等量的，那么溶胶的表面上也可以获得电荷。

例如：碘化银溶胶在室温平衡状态下，饱和溶液的溶度积($a_{Ag^+} \cdot a_{I^-}$)为10^{-16}。过量的碘离子使溶胶带负电，过量的银离子使溶胶带正电荷。可是AgI溶胶电荷零点不在pAg=8，而是在pAg=5.5，(pI=10.5)。因为在碘化银的晶格中，银离子活动力较强，结合力小于碘离子。如果在溶液中银离子浓度大于pAg=5.5，溶胶就带正电荷。同理，溶液中碘离子大于pI=10.5，溶胶带负电荷。所以决定溶胶带电性质的是碘离子或银离子。对于金属氧化物和氢氧化物的溶胶，决定溶胶电荷性质的主要离子是氢离子和氢氧离子的浓度。

4. 晶格取代

粘土是由铝氧八面体和硅氧四面体的晶格组成，天然粘土中的Al^{3+}(或Si^{4+})往往被一部分低价的Mg^{2+}和Ca^{2+}所取代，结果使粘土晶格带负电，为维持电中性，粘土表面就吸附了一些正离子，而这些正离子在水中因水化而离开表面，于是粘土粒子带负电。晶格取代是粘土粒子带电的一种特殊情况，在其他溶胶中是很少见的。

5. 摩擦带电

在非水介质中，溶胶粒子的电荷来源是粒子与介质间的摩擦，就像玻璃棒与毛皮摩擦可以带电一样。两相在接触时对电子有不同亲和力，这就使电子由一相流入另一相。一般说来，由两个非导体构成的分散体系中，介电常数较大的相将带正电，另一相则带负电。例如：玻璃小球($\varepsilon=5\sim6$)在水($\varepsilon=81$)中带负电，在苯($\varepsilon=2$)中带正电。摩擦带电说法目前还没有直接的实验证据。所以也有人认为在非极性介质中也免不了有微量的离子存在，粒子

对这些离子的吸附，表面上就带有电荷。

§4-14 扩散双电层理论——Gouy 和 Chapman 模型

既然溶胶粒子都是带电的，那么粒子表面上阴、阳离子是如何排列的？这是一个重要问题，因为溶胶的电性质与粒子表面上离子排列分布模式有关。

最初 Helmholtz 提出平行板电容器模型，认为在固体与溶胶接触的界面上形成双电层，固体表面是一个电层，离开固体表面一定距离的溶液内是另一个电层，这两个电层是相互平行的整齐排列，好象一个平行板的电容器，如图 4-22 所示，固体表面电荷的来

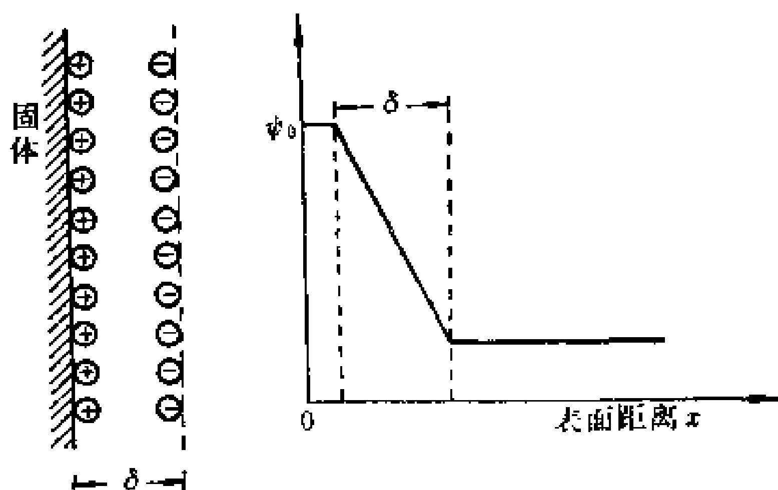


图 4-22 平行板电容器模型

源是由于优先吸附了阳离子，也可能本身电离而带正电荷。由于静电引力，在液相内阴离子分布成一平面，两平面相距为 δ，大约为水化离子的半径大小，所以数量级约为 10^{-10} m；两平面间总电位差为 ψ_0。因为假定是一平行板电容器，所以表面电荷密度 σ 为

$$\sigma = \varepsilon\frac{\psi_0}{\delta} \tag{4-44a}$$

式中 ε 是介质的介电常数，若在面积为 A 的表面上有 q 个电荷，则

$\sigma = q/A$，如令在 Δx 距离内电位差为 $\Delta\psi$，由于 δ 很小，故

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\psi_0}{\delta} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{4-44}$$

这个模型与溶胶的实际电性质是矛盾的，因为 Helmholtz 忽略了离子在溶液中的热运动性质，实际上，离子在溶液中的分布，不仅决定于固体表面上相反电荷离子的静电吸引，同时也决定于力图使离子均匀分布在整个溶液中的热运动。由于这两个相反的作用力，使离子在固液界面附近建立起一定的分布平衡，这种分布与地面上空气分子密度分布不均匀一样，分子密度随着高度的增加而减少。而这里在固体表面附近相反电荷离子的数目较多，而随着离开固体表面距离的增加而减少，具有相同电荷离子的分布正好相反，见图 4-23(a)。若电荷分布是连续的，每个离子是一个电荷质点，那么电荷分布可用 Poisson 方程来描述[注]

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-45}$$

式中 ρ 是单位体积内的电荷密度，ε 为介电常数，ψ 为某一点的电位，如用 Laplace 算子表示，则

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-45a}$$

在固体表面上的电位为 ψ_0，离开固体表面距离较远时，ψ 接近于零。求解 Poisson 方程式时要确定边界条件，解的方法比较复杂，其实胶体粒子远较离子为大，为了表示离子的分布，Gouy和 Chapman 作了如下假设。

1. 固体表面是平板型的，y 和 z 方向无限大，而且表面上的电荷分布是均匀的。

[注]　这里用的是国际单位制。所以 ε 为绝对介电常数，在真空中的绝对介电常数为 $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}\,\mathrm{F \cdot m^{-1}}$（或：$\mathrm{kg^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^4 \cdot A^2}$）。任何物质的相对介电常数，就是它的绝对介电常数除以此值，是一个无量纲值。所以真空的相对介电常数为 $\varepsilon_r = 1$。

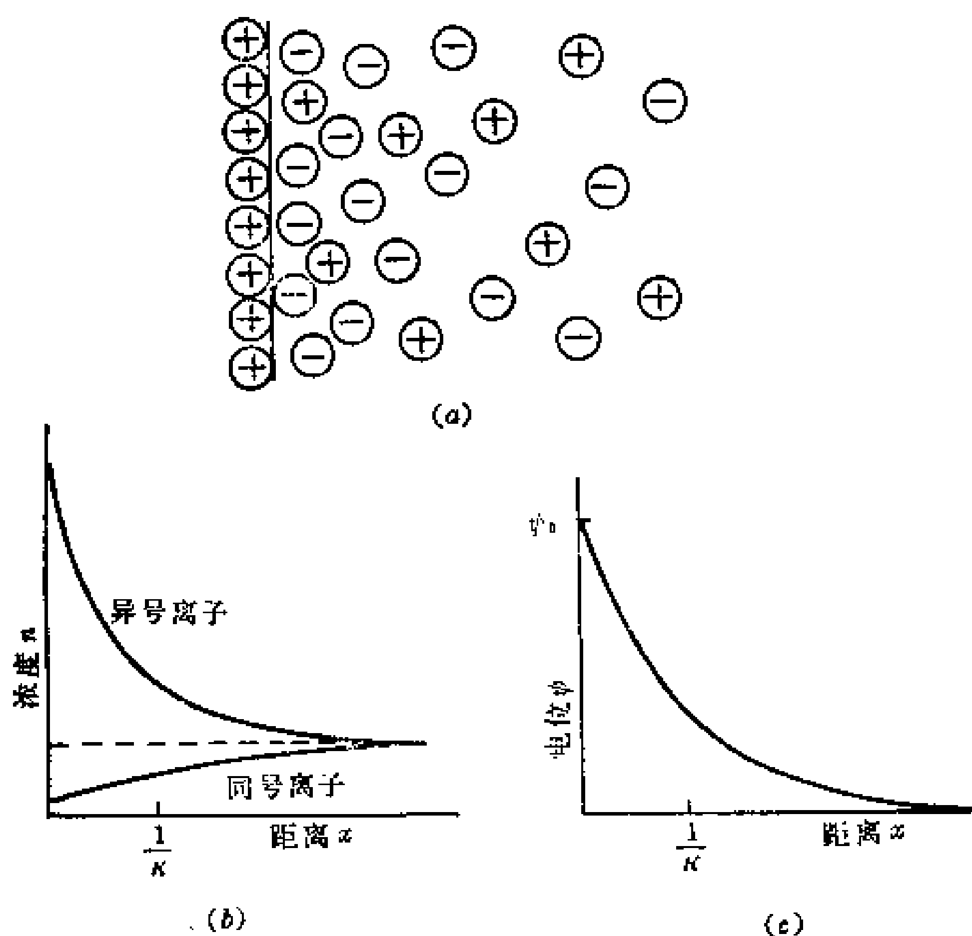


图 4-23　扩散双电层示意图

2. 离子扩散只存在于 x 方向，而且把离子作为一个电荷质点来考虑，它在双电层中的扩散规律应服从 Boltzmann 分布。

3. 正负离子的电荷数目相等，整个体系为中性。

4. 溶剂的介电常数 ε 在整个扩散层内都是一样的。

若固体表面带正电荷，电位为 ψ_0，同号离子与异号离子分布，如图 4-23(a)，这两种离子的浓度分布情况，见图 4-23(b)，在相距固体表面的一定距离范围内，因为同号离子与异号离子的含量不同，所得到的净电位差，见图 4-23(c)，这个电位用 ψ 表示。

因为只考虑一个方向，而固体表面又是无限的，所以 Poisson 公式可写成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-46}$$

设与固体表面相距为 x 的某处的电位为 ψ，该处每单位体积内正负离子数分别为 n_+ 和 n_-，n_0 表示在溶液中某种离子的单位体积内离子数。假设正、负离子的价数相同，都等于 z。那么正、负离子在固体表面附近的分布，可表示如下

$$n_-=n_0\exp\left[\frac{ze\psi}{kT}\right] \tag{4-47a}$$

$$n_+=n_0\exp\left[\frac{-ze\psi}{kT}\right] \tag{4-47b}$$

式中 e 是电荷单位，那么在 x 处的单位体积内电荷密度 ρ 为

$$\rho=\sum_i z_i n_i e \tag{4-48}$$

如果只有正负离子，则

$$\rho=ze(n_+-n_-) \tag{4-49}$$

将式(4-47)代入式(4-49)，得

$$\rho=zen_0\left[\exp\left(\frac{-ze\psi}{kT}\right)-\exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right]$$

$$=-2zen_0\sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{4-50}$$

将式(4-50)代入式(4-46)，得 Poisson-Boltzmann 公式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{2zen_0}{\varepsilon}\sinh\left[\frac{ze\psi}{kT}\right] \tag{4-51a}$$

将式(4-51a)两边都乘以 $2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)$，积分后得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\frac{4kTn_0}{\varepsilon}\cosh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)+\text{常数} \tag{4-51b}$$

已知边条件为

当 $x\to\infty$ 时，$\psi=0$，$\frac{d\psi}{dx}=0$，而 $\cosh 0=1$，所以

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\frac{4n_0kT}{\varepsilon}\left[\cosh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)-1\right] \tag{4-51}$$

已知　$\cosh 2x-1=2\sinh^2 x$，因 ψ 随 x 的增加而变小，故取负值，得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)=-\left(\frac{8n_0kT}{\varepsilon}\right)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right) \tag{4-52}$$

积分上式，得

$$\ln\ \tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right)=-\left(\frac{2n_0z^2e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}x+C$$

C 是积分常数，令

$$\gamma=\exp(C)$$

得

$$\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right)=\gamma\exp\left[-\left(\frac{2n_0z^2e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}x\right] \tag{4-53}$$

令

$$\kappa=\left(\frac{2n_0z^2e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} \tag{4-54}$$

κ 就是 Debye-Hückel 理论中的离子氛半径的倒数，令 c 为离子体积摩尔浓度，N_A为阿伏加德罗常数，则

$$\kappa=\left(\frac{2e^2N_Acz^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} \tag{4-55}$$

当 $x=0$ 时，即在固体表面上 $\psi=\psi_0$，所以，式(4-53)可写成

$$\gamma=\tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$$

或

$$\gamma=\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)+1} \tag{4-56}$$

由式(4-53)和式(4-54)得

$$\gamma\exp(-\kappa x)=\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)+1} \tag{4-57a}$$

将上式化简，得

$$\psi=\frac{2kT}{ze}\ln\frac{1+\gamma\exp(-\kappa x)}{1-\gamma\exp(\kappa x)} \tag{4-57}$$

此式表示，当离开固体表面的距离为 x 的电位是 ψ，但是运用该式来计算很不方便。如果电位很低时，即$\frac{ze\psi_0}{kT}\leqslant 1$，取其近似解就方便得多，这种近似叫 Debye-Hückel 近似。

在 25℃ 时，对于一价离子，若 $ze\psi_0=kT$，可以算出

$$\psi_0=\frac{kT}{e}=\frac{1.38\times10^{-16}\times298}{4.80\times10^{-10}}\times300\ \text{V}$$

$$=0.0257\ \text{V}=25.7\ \text{mV}$$

即 ψ_0 小于 25.7 mV 就可满足近似条件，因此

$$\exp\left[\frac{ze\psi_0}{2kT}\right]\approx1+\frac{ze\psi_0}{2kT}$$

由式(4-56)得

$$\gamma=\frac{1}{2}\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)$$

将 γ 代入式(4-57)，经化简得

$$\psi=\psi_0\exp(-\kappa x) \tag{4-58}$$

此式适用于低电位下，距离固体表面为 x 的电位分布情况。当 $x\to\infty$ 时，$\psi=0$。而当 $x\to0$ 时，$\psi=\psi_0$。边界条件是符合实际情况的。

参数 κ 是很重要的数据，$1/\kappa$ 是长度单位，通常用它来代表扩散双电层的厚度。从电解质溶液理论知，它也是离子氛的厚度，与电解质离子价数、浓度有关。若有 i 种离子，总浓度为 $\sum_i c_i$，溶液

的离子强度 $I=\frac{1}{2}\Sigma z_i^2 c_i$。所以，当有多种离子存在时，式(4-55)要改写为

$$\kappa=\left(\frac{2e^2N_A\Sigma z_i^2c_i}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}=\left(\frac{4e^2N_AI}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} \tag{4-59}$$

在25°C的同价离子水溶液，式(4-59)可改写成

$$\kappa=0.328\times10^{10}\left(\frac{c_iz_i^2}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}\right)^{1/2}\cdot\text{m}^{-1}$$

由此式可计算出各种电解质溶液，在不同浓度时的 κ^{-1} 值。例如1:1型电解质0.1 M 溶液，$\kappa^{-1}=10$ Å，0.01 M溶液，$\kappa^{-1}=30.4$ Å。对于2:2型电解质0.01M 溶液，$\kappa^{-1}=15$ Å。这个厚度与电容

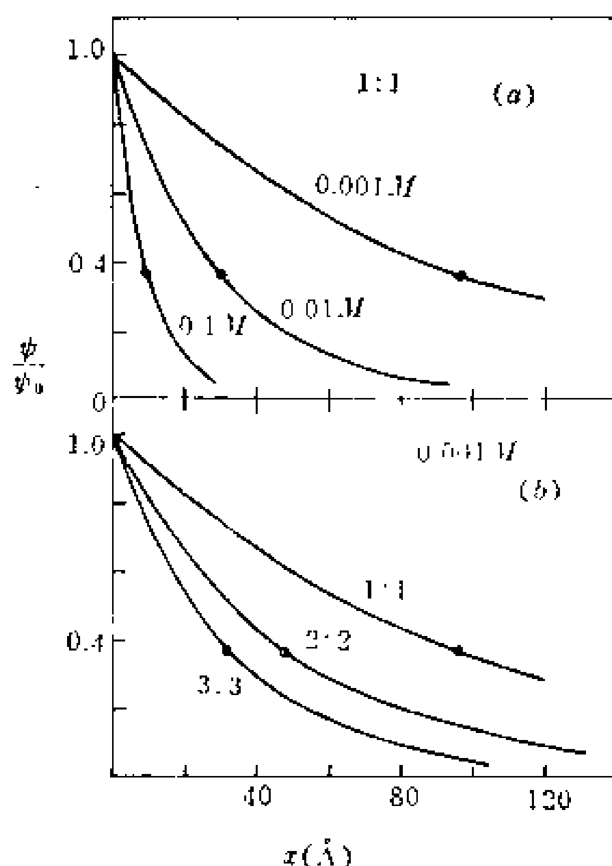


图 4-24 按 Debye-Hückel 近似双电层电位与表面距离的关系曲线

(a) 1:1 型电解质三种浓度曲线

(b) 三种不同价数的 0.001 M 电解质曲线

器模型的厚度相仿。图 4-24 是各类电解质在不同浓度下的电位分布曲线。曲线分为两类:(a)1:1型电解质,不同浓度的电位分布曲线,(b)在同一浓度 0.001 M 下,不同类型电解质的电位分布曲线。图中曲线表明,凡是电解质浓度大的、离子价数高的曲线,电位分布较近,电位曲线下降较快,扩散层厚度也较薄。图中黑点代表 κ^{-1} 值。

根据电中性原理,固体表面上电荷数与在扩散双电层内的异号电荷数相等,所以,固体的单位面积上的电荷数,等于从固体表面到无穷远时,在液相内那部分体积中的离子数,所以

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho dx$$

将式(4-46)代入,得

$$\sigma = \varepsilon \int_0^\infty \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) dx$$

积分之,得

$$\sigma = \varepsilon \left|\frac{d\psi}{dx}\right|_0^\infty$$

因为在无穷远时 $\frac{d\psi}{dx}=0$, 故

$$\sigma = -\varepsilon\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 \qquad (4\text{-}60a)$$

在低电位情况下,对式(4-58)微分,代入上式得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 = \lim_{x\to 0}[-\kappa\psi_0 \exp(-\kappa x)] = -\kappa\psi_0$$

所以

$$\sigma = \varepsilon\kappa\psi_0 \qquad (4\text{-}60)$$

与式(4-44)相比较,$1/\kappa$ 相当于平行板模型的厚度 δ。所以通常把 $1/\kappa$ 作为扩散双电层厚度的一种量度。

如果固体表面电位 ψ_0 不很低,那么上述 Debye-Hückel近似

就不能用，从式(4-53)和式(4-57a)，得下列关系

$$\frac{\exp\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right)+1}=\gamma\exp(-\kappa x)$$

$$=\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)+1}\exp(-\kappa x) \tag{4-61}$$

在一定温度下，ψ_0 是个定值。从图 4-24 可见，ψ 随距离 x 的增加呈指数关系下降，即离开固体表面不远处的电位 ψ，可以下降很多。在讨论胶体的电性质时，主要是讨论 ψ 电位。所以即使 ψ_0 很高，式(4-61)左边仍可看作是$\frac{ze\psi}{2kT}\ll 1$。将左面的指数项作级数展开，只取两项，得

$$\frac{1}{2}\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right)=\gamma\exp(-\kappa x)$$

$$\psi=\frac{4kT}{ze}\gamma\exp(-\kappa x) \tag{4-62}$$

因为 ψ_0 很高，根据式(4-56)，常数 γ 应接近于 1，所以式(4-62)可改成

$$\psi=\frac{4kT}{ze}\exp(-\kappa x) \tag{4-63}$$

此式表明，虽然固体表面电位 ψ_0 很高，在溶液内的扩散电位分布与 ψ_0 无关。其实，在胶体分散体系中$\frac{ze\psi_0}{kT}$总是稍大于 1 的。不会高出很多，所以式(4-58)和式(4-63)的偏差稍有些偏大。当然，在表面电位 ψ_0 较高的条件下，式(4-60)也要修正，将式(4-52)代入式(4-60a)，得

$$\sigma = (8n_0\epsilon kT)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \tag{4-64}$$

此式表示，在 ψ_0 较高的情况下，固体的表面密度。

§4-15 双电层的内层结构——Stern电层

Gouy 和 Chapman 对扩散层的处理中有两点假设与实际情况有出入。他们认为在扩散层内的离子是以电荷质点存在，其实离子有水化作用，并具有一定体积。另外离子在固体表面附近的分布情况与在溶液里也是不同的。由于固体表面上静电吸引力和范德华引力对离子有一定吸附作用，使被吸附离子紧贴在固体表面，形成一个固定的吸附层，见图 4-25(a)，在固体表面上吸附了一层负离子，它的厚度将决定于离子水化半径和被吸附离子本身

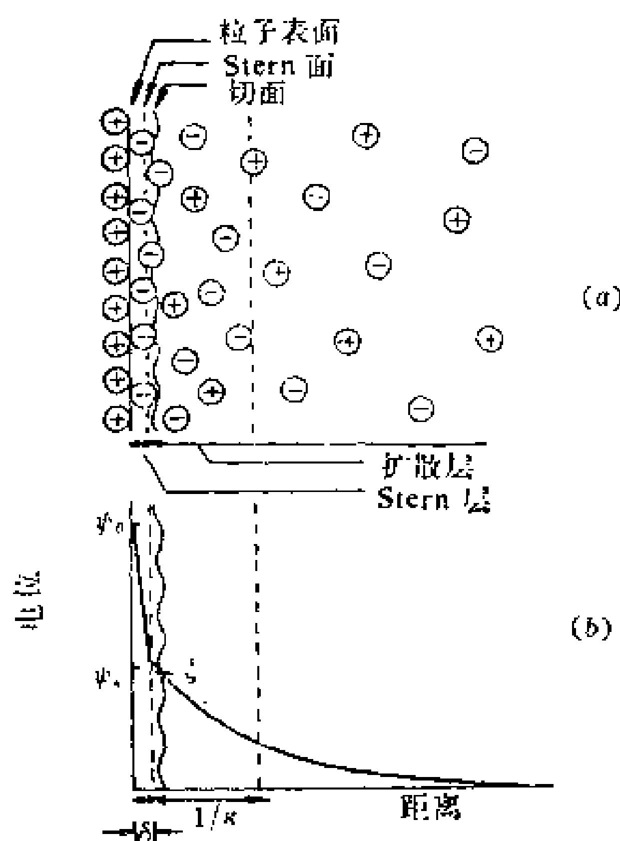


图 4-25 按 Stern 理论的双电层结构示意图

大小。这一吸附层称为 Stern 层，这种吸附称为特性吸附(specific adsorption)，固定在表面上的离子称为特殊离子。

由于存在 Stern 层，离子扩散层的处理，应从 Stern 层表面开始，若固体表面电位为 ψ_0，吸附了一部分离子以后，固体和 Stern 层的净电位是 ψ_s，ψ_s 称为 Stern 电位，在溶液中的扩散离子电位应当从 ψ_s 衰减到零。所以在Gouy 和 Chapman的扩散层处理上，应当用 ψ_s 代替 ψ_0 比较恰当。关于从固体表面电位 ψ_0 变化到 Stern 电位 ψ_s，以及扩散层内从 ψ_s 衰减到零的示意假设，如图 4-25 所示。

在 Stern 层内的这种吸附的吸附力比较强，它不仅能阻止由于热运动使离子脱离固体表面的倾向，还可以改变离子水化半径，至少是在靠近固体那一边没有水化层，所以 Stern 层大约为一层水化离子厚度。

Stern 层内吸附不仅是由于静电引力，更主要是范德华引力。根据汞-水界面上吸附的结果表明，对于一价阴离子吸附能力有以下关系



$$I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$$

对某些一价阳离子有以下次序



$$N(C_2H_5)_4^+ > N(CH_3)_4^+ > Tl^+ > CS^+ > Na^+$$

这些规律表明，凡是离子愈大则愈容易被吸附，水化能力强的离子则不利于吸附，因此外加离子被固体表面吸附后，对 ψ_s 的改变主要决定于离子性质。如果外加离子与固体表面电荷相同，又能被固体表面所吸附，那么 ψ_s 会大于 ψ_0，这类离子大多为表面活性剂的大离子，它的范德华引力能克服静电斥力而进入 Stern 层，如图 4-26(*a*) 所示。当固体表面对电性相反的离子发生强的选择性吸附时，而这种离子大多为高价离子或多价表面活性剂离子，往往可以引起固体表面电位符号变更，使 ψ_s 的电位符号变成与 ψ_0

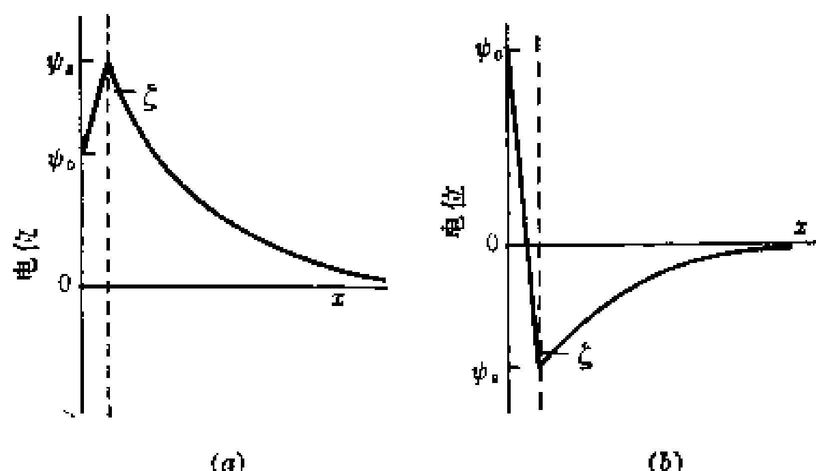


图 4-26 (a) 吸附同号表面活性剂离子
(b) 由于吸附表面活性剂或高价异号离子的电荷变化

相反，也就是把溶胶所带电荷与原有的相反，如图 4-26(b)。

现在讨论 Stern 层内的吸附，这种吸附是Langmiur 型的单分子层等温吸附，在扩散层中的离子，与吸附于 Stern 层内的离子呈平衡。若只考虑与固体电荷相反的离子，这些离子在固体表面上的吸附能包括两项：静电吸引能($ze\psi_s$)和范德华引力项 ϕ，也有人将 ϕ 作为与吸附有关的化学作用能，令吸附能为 λ，故 $\lambda = ze\psi_s + \phi$。假定在Stern 层内单位面积上只有 N_1 个位置可供离子吸附，现在已有 n_1 个离子吸附在 Stern 层内，在溶液中单位体积内有 N_2 个位置可供离子存在，而平衡时单位体积溶液内有 n_0 个离子，如果只有超过能量 λ 的离子才能脱附，则

进入吸附层内的离子速度　$\alpha(N_1 - n_1)n_0$

离开吸附层内的离子速度　$\alpha(N_2 - n_0)n_1\exp\left(\frac{\lambda}{kT}\right)$

当吸附平衡时，则

$$(N_1 - n_1)n_0 = (N_2 - n_0)n_1\exp\left(\frac{\lambda}{kT}\right)$$

如为稀溶液　$N_2 \gg n_0$, $N_2 - n_0 \simeq N_2$，故

$$(N_1 - n_1)n_0 = N_2 n_1 \exp(\lambda/kT)$$

$$n_1=\frac{N_1}{1+\frac{N_2}{n_0}\exp(\lambda/kT)} \tag{4-65a}$$

如果固体表面的电荷密度为 σ_1，离子价数为 z，则在 Stern 层内电荷密度为 $\sigma_1=n_1ez$。若溶剂的偏摩尔体积为 $\bar{v}_1$，N_2 可作为单位体积内溶剂分子数，故 $N_2=N_A/\bar{v}_1$，已知 $\lambda=ze\psi_s+\phi$，故式(4-65a)可改写为

$$\sigma_1=\frac{N_1ze}{1+\frac{N_A}{n_0\bar{v}_1}\exp\left(\frac{ze\psi_s+\phi}{kT}\right)} \tag{4-65b}$$

实际上，N_1 可以看作吸附异号单离子层的饱和吸附量，$\sigma_m=N_1ze$ 中的 σ_m 为吸附成单离子层后的饱和表面电荷密度，故

$$\sigma_1=\frac{\sigma_m}{1+\frac{N_A}{n_0\bar{v}_1}\exp\left(\frac{ze\psi_s+\phi}{kT}\right)} \tag{4-65}$$

将Stern 层与固体表面当作一种平行板电容器，厚度为 δ，介电常数为 ε'。在固体粒子表面上的电荷密度为 σ_0，那么

$$\sigma_0=\frac{\varepsilon'}{\delta}(\psi_0-\psi_s) \tag{4-66}$$

在扩散层内的电荷密度为 σ_2，由于电荷符号相反，σ_2 为负值，在整个双电层内应当是电中性的，故

$$\sigma_0+\sigma_1+\sigma_2=0 \tag{4-67}$$

σ_2 可用式(4-64)代表，因为扩散层是从 Stern 层开始的，应当将 ψ_s 代替 ψ_0，还应改变符号。于是，将式(4-64)、式(4-65)和式(4-66)代入式(4-67)内，可得到以 Stern 层模型为基础的扩散双电层公式为

$$\frac{\varepsilon'}{\delta}(\psi_0-\psi_s)+\frac{\sigma_m}{1+\frac{N_A}{n_0\bar{v}_1}\exp\left(\frac{ze\psi_s+\phi}{kT}\right)}-(8n_0\varepsilon kT)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\psi_s}{2kT}\right)=0 \tag{4-68}$$

上式描述了扩散双电层的结构，虽然比较完善，但是在式内有很多数值无法直接求得，还要借助其他实验进行补充。这些数据测定是很复杂的。

我们还可以把整个扩散层作为一个电容器，电容量是 C，这个电容器有两部分组成：Stern 层电容器 C_1 和扩散层电容器 C_2，由图(4-25)(b)，可以得出它们之间的关系是

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2} \tag{4-69}$$

而

$$C_1=\frac{\sigma_0}{\psi_0-\psi_s},\qquad C_2=\frac{\sigma_2}{\psi_s}$$

故得

$$\psi_s=\frac{C_1\psi_0}{C_1+C_2} \tag{4-69a}$$

双电层的总电容量 C 可以用电化学方法精确测定，例如用电毛细管法可测得汞-电解质溶液的界面电容量，也有用电位滴定法测得碘化银-电解质溶液的界面电容量。

由式(4-60)可以计算得扩散层电容量

$$C_2=\frac{\sigma_2}{\psi_s}=\varepsilon\kappa \tag{4-69b}$$

水的 $\varepsilon=80$，假定扩散层的介电常数也为 80，那么运用式(4-55)，就可计算得到 κ 的确切数，所以 C_2 并不难求。然而在Stern层内的电容量 C_1 是不易测得，虽然不能直接得到 C_1，但是通过式(4-69)的计算，仍然可得 C_1。已知在某一电解质浓度范围内，C_1 与介电常数 ε' 有如下关系

$$C_1=\frac{\varepsilon'}{\delta} \tag{4-69c}$$

从上式所求得的介电常数 ε' 与水的介电常数有所不同，因为水分子在 Stern 层内作定向有序的排列，并紧靠在固体表面上。例

如：由计算得到C_1的数值大约为0.1～0.2 $F \cdot m^{-2}$，取$\delta = 5Å$，那么ε'大约为5～10，这个数值与80相差甚远，说明水分子在Stern层内是定向紧密排列的。

§4-16 电动现象

电动现象是指溶胶粒子的运动与电性能之间的关系。通常共有四种电动现象。

1. 电泳

在电场作用下，溶胶粒子和它所负载电荷的离子，向着与自己电荷相反的电极方向迁移，对液相作相对运动。这种现象叫作电泳。

2. 电渗

在电场作用下，液体对固定的固体表面电荷作相对运动，固体可以是毛细管，或多孔性滤板，这种现象叫作电渗。如果外加压力能阻止液体的相对移动，此压力称为电渗透压力。

3. 流动电位

与电渗现象正好相反，在外力作用下，使液体沿着固体表面流动，由此而产生的电位称为流动电位。

4. 沉降电位

在外力作用下，使带电粒子作相对于液相的运动，所产生的电位称为沉降电位。沉降电位产生的现象与电泳现象相反。

严格地讲，上述前两种现象是由于电场作用产生固-液两相的相对运动现象，可称为电动现象。而后两种现象是在外力场作用下，使固-液两相作相对运动而产生电场，应当称为动电现象比较合适。但是习惯上均统称为电动现象。

产生电动现象的根本原因是在外力作用下，使液-固相界面内的双电层，沿着移动界面分离开，而产生电位差。电动现象是在

电场下，使固体与液体向相反方向作相对的移动。固体移动必然携带着吸附的离子和溶剂化层的液体。所以由电动现象所出现的电位差，不可能是 ψ_0，电位差的大小将决定于固-液之间移动位置，这种界面称为切面，如图 4-27。通常用 zeta(ζ)电位来表示电

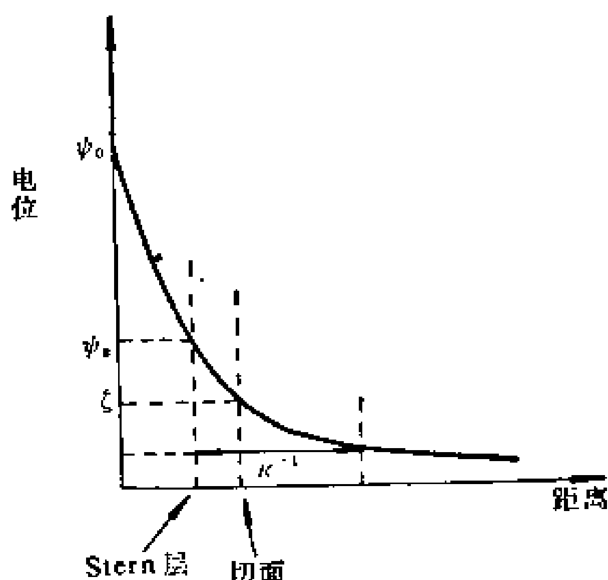


图 4-27　各种双电层电位的相互关系

动电位。zeta电位显然不会是恒定的，它的数值决定于切面位置。切面位置与测定条件、方法有关。如果固相所固定的液层较厚，或扩散层的厚度 κ^{-1} 较小，则 ζ 电位就较低。如果固相所固定的液层较薄，或者 κ^{-1} 较大，则 ζ 电位就较高。因此电动电位不仅与实验条件有关，还取决于胶体粒子的性质。在图 4-27 中可以看到 ζ 电位不同于Stern电位，但是如果扩散层分布范围较宽，固体表面所携带液体又是薄薄一层，把 ψ_s 电位与 ζ 电位同等看待，不会有较大误差，所以 ζ 电位与 ψ_s 电位在合适的条件下是近似等同，不是相等。如果 ψ_0 很高，电解质浓度很高，扩散层受到了压缩，在很短距离内 ψ 就达到零，移动界面的位置有微小变动，就能引起 ζ 电位很大改变。同样，ψ_s 和 ζ 的差别也就比较显著。

从电动现象所测得的电位是 ζ 电位，不是Stern电位。后者

是无法直接测定的，可是两者常常容易混淆。如果条件适当，在大多数情况下，两者数值相差不大，而且 ζ 电位比较直观、测定方法比较简便，权且把 ζ 电位作为 ψ_δ 电位，并用它来讨论胶体稳定性的依据，似乎不会有很大偏差。

在这四种电动现象中，应用最广泛的是电泳，而且测定的方法和仪器类型也是多种多样的，流动电位和电渗的应用较少，方法也不多。由于实验条件的限制，沉降电位比较罕见。因此下面仅就电泳现象作比较深入地讨论。

§4-17 溶胶粒子在电场下的泳动

在电场作用下溶液里的离子定向迁移现象，与带有电荷的溶胶粒子的电泳现象，从本质上看是一致的。若一电场强度为 E，溶胶粒子所带的电荷为 q，电场作用于粒子的力为 F，则

$$F=q\cdot E$$

在电场作用下胶体粒子的泳动受到介质阻力影响，而阻力在通常情况下和速度成正比，若摩擦阻力系数为 f，故

$$F=f\cdot v$$

到达匀速运动时，作用力和阻力相等

$$v=\frac{q\cdot E}{f}=\frac{qE}{6\pi\eta a} \tag{4-70}$$

所以 v 是由两个相反的力所决定，但是 v 与电场强度有关，令 μ 为单位电场强度下的移动速度，μ 称为电泳淌度，故

$$\mu=\frac{q}{6\pi\eta a} \tag{4-71}$$

溶胶粒子的淌度比离子淌度容易测定。但是实验结果的解释则复杂得多。首先，由于溶胶粒子所带离子电荷不是一个常数，所以不能由淌度大小来确定粒子半径 a，而且这时引用 Stokes 公式来处理也不够恰当，因为粒子表面上扩散层的离子也会在电场中

迁移，不能孤立地来讨论粒子的迁移。何况粒子形状不一，更不是大小均匀的刚球。

为了讨论方便，我们只考虑球形粒子，而且粒子是不导电的，并计算两种极端情况，即很大的粒子和很小的粒子。如以 κ^{-1} 作为长度的单位来衡量，上述两种情况为：κa 很大和 κa 很小的电泳。图 4-28 是这两种情况的示意图，流线代表电场，虚线代表在固体表面上扩散层。当 a 很小时，流线的变化可以忽略不计，若 a 很大时，流线以切线型式流过表面。以下将对这两种情况予以分别讨论。

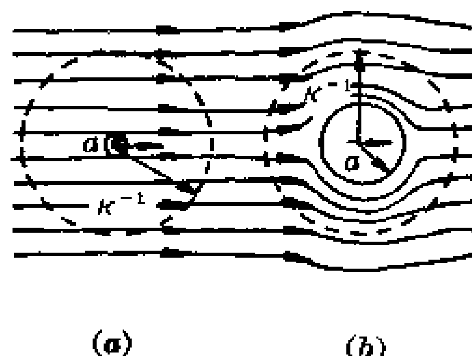


图 4-28 (a) κa 很小，(b) κa 很大时半径为 a 的球形粒子附近的流线。虚线表示扩散层厚度 κ^{-1}

1. κa 较小时的 ζ 电位

由于粒子半径 a 较小，而扩散层的电荷分布较远。因此可将溶胶粒子近似地作为一个点电荷处理，用 Poisson 公式描述，并变换为极坐标，则

$$\nabla^2\psi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right)=-\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-72}$$

若电位和电荷密度仅是 r 的函数，这表示以点电荷为中心的各圆球面上都是等电位的，因此

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)=-\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-72a}$$

由式(4-47)和式(4-48)，得

$$\rho = \sum_i z_i n_i e = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right)$$

因为是低电压，$z_i e \psi < kT$，将指数展开，仅取其两项，即

$$\rho = \sum_i z_i e n_{i0}\left(1 - \frac{z_i e \psi}{kT}\right)$$

因为溶液是电中性的，即 $\Sigma z_i e n_{i0} = 0$，将式(4-59)代入，得

$$\rho = -\sum_i \frac{z_i^2 n_{i0} e^2 \psi}{kT} = -\varepsilon \kappa^2 \psi \tag{4-72b}$$

将 ρ 代入式(4-72a)得

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) = \kappa^2 \psi \tag{4-73}$$

引入变量 x，并定义 $x = r\psi$。因为

$$\frac{d\psi}{dr} = \frac{1}{r}\frac{dx}{dr} - \frac{x}{r^2}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) = \frac{d}{dr}\left(r\frac{dx}{dr} - x\right) = r^2 \frac{d^2 x}{dr^2}$$

所以式(4-73)变为

$$\frac{d^2 x}{dr^2} = \kappa^2 x$$

此式的通解为

$$x = A\exp(-\kappa r) + B\exp(\kappa r)$$

即

$$\psi = \frac{A\exp(-\kappa r)}{r} + \frac{B\exp(\kappa r)}{r}$$

当 $r \to \infty$ 时，$\psi = 0$，因为右边第一项为零，因此 $B = 0$。现在只需要确定积分常数 A，已知

$$\psi = A\frac{1}{r}\exp(-\kappa r) \tag{4-74}$$

沿着粒子半径积分到无限值，就可得到粒子电荷值以外的全部溶液电荷值，因此

$$\int_a^\infty 4\pi r^2 \rho dr = -q \tag{4-75}$$

由式(4-74)和式(4-72b)，得

$$\rho = -\varepsilon\kappa^2\psi = -\varepsilon\kappa^2 \frac{A}{r}\exp(-\kappa r)$$

代入式(4-75)，得

$$\int_a^\infty 4\pi A\varepsilon\kappa^2 r \exp(-\kappa r) dr = q$$

利用分部积分法，得

$$A = \frac{q}{4\pi\varepsilon} \frac{\exp(\kappa a)}{1+\kappa a}$$

将 A 代入式(4-74)，得

$$\psi = \frac{q}{4\pi\varepsilon} \frac{\exp(\kappa a)}{1+\kappa a} \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

因为 κa 很小，故得

$$\psi = \frac{q}{4\pi\varepsilon r}\exp(-\kappa r) \tag{4-76}$$

粒子的移动，在其表面上必然带一层液体，这层液体的厚度大约为两个分子厚。因为稀溶液的扩散双电层分布较宽，κ^{-1} 的数值很大，把胶粒表面水化层也包括在 a 之内不会有很大的误差。所以移动的粒子表面上电位就是 ζ 电位。故

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon a}\exp(-\kappa a) \tag{4-77}$$

因为 κa 很小，用级数展开后得

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon a} \frac{1}{\exp(\kappa a)} \simeq \frac{q}{4\pi\varepsilon a} \frac{1}{1+\kappa a} \tag{4-77a}$$

式(4-77)可写成

$$\zeta=\frac{q}{4\pi\varepsilon a}-\frac{q}{4\pi\varepsilon(a+\kappa^{-1})} \tag{4-77b}$$

在这里 ζ 电位的物理概念比较明确，即相当两个同心圆球电容器上的电位，一个是半径为 a 的圆球，球面上电荷为 q，另一个圆球半径为 $a+\kappa^{-1}$，球面上电荷为 $-q$。两球面间隔为 κ^{-1}。

因 κa 较小，故式(4-77b)变为

$$\zeta=\frac{q}{4\pi\varepsilon a}$$

将式(4-71)代入，得电泳淌度

$$\mu=\frac{\varepsilon\zeta}{1.5\eta} \tag{4-78}$$

实践证实，当 κa 小于 0.1 时，式(4-78)对球形粒子是十分适用的，此式称为 Hückel 公式。

2. κa 较大情况下的 ζ 电位

胶体粒子表面上的扩散层厚度与球形粒子的半径相比，a 远大于 κ^{-1}。这相当于电解质浓度很高时，把固体表面看作是平面，或曲率较小的情况。假设固体的单位体积的面积为 A，若离开表面 x 处对表面 A 的粘滞作用力为

$$F_x=\eta A\left(\frac{dv}{dx}\right)_x$$

距离为 $x+dx$ 处作用在表面 A 上的粘滞力为

$$F_{x+dx}=\eta A\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx}$$

式中 v 代表粒子与周围介质之间的相对运动速度，若研究距表面的距离为 x，厚度为 dx 的液层，单位体积的粘滞力应当为

$$F_{粘}=\eta A\left[\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx}-\left(\frac{dv}{dx}\right)_x\right]$$

因为
$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx}=\left(\frac{dv}{dx}\right)_x+\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)dx$$

故

$$F_{粘} = \eta A\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)dx$$

在稳定状态下，作用于单位体积内电场的力与粘滞力相等，电场的力为

$$F_{电} = E\rho A dx = -A\varepsilon E\frac{d^2\psi}{dx^2}dx$$

在作用力和阻力相等的情况下，粒子以速度 v 作匀速移动，故得

$$\eta\frac{d^2 v}{dx^2} = -\varepsilon E\ \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

在靠近固体表面处，假设 η 和 ε 是常数，

$$\frac{d}{dx}\left(\eta\frac{dv}{dx}\right) = -E\frac{d}{dx}\left(\varepsilon\frac{d\psi}{dx}\right)$$

积分后，得

$$\eta\frac{dv}{dx} = -\varepsilon E\frac{d\psi}{dx} + C \tag{4-79}$$

在离开固体表面很远处，$\frac{dv}{dx}$及$\frac{d\psi}{dx}$均等于零，故 $C=0$，此处有两个限制条件：其一是在切面上 $v=0$，$\psi=\zeta$，其二是在双电层外层，$\psi=0$，v 相当于粒子移动速度，所以

$$\eta\int_v^0 dv = -\varepsilon E\int_0^\zeta d\psi$$

$$\eta v = E\varepsilon\zeta$$

或

$$\mu = \frac{v}{E} = \varepsilon\zeta/\eta \tag{4-80}$$

此式称 Helmholtz-Smoluchowski 公式，适用于 κa 大于 100 的情况。

比较式(4-78)和式(4-80)，溶胶粒子的电泳淌度，可以表示如

下

$$\mu = C\frac{\varepsilon\zeta}{\eta} \tag{4-81}$$

式中 C 是与 κa 数值有关的常数，当 $\kappa a < 0.1$ 时，$C = \frac{1}{1.5}$；当 $\kappa a > 100$，则 $C=1$。其实在溶胶中这两种极限情况是不多的，常迂到的是介于两者之间，但是在这种条件下，数学处理很困难，因为可变参数太多，又不能利用边界条件，为此作如下的限制条件。

（1）胶体粒子是非导体的小球。

（2）稀溶液、粒子间无作用力。

（3）双电层结构符合 Gouy-Chapman 模型，并满足 $\frac{e\psi}{kT} < 1$，不会因有外电场而变形，切面符合 Stern 层界面。

（4）在双电层内 ε 和 η 为常数。

（5）双电层内的电位和外加电场的处理，可以简单地叠加。

根据这些条件，可以求得 κa 在 0.1 到 100 之间的 ζ 电位和淌度之间关系为

$$\mu = \frac{\varepsilon\zeta}{1.5\eta}\left\{1 + \frac{1}{16}(\kappa a)^2 - \frac{5}{48}(\kappa a)^3 - \frac{1}{96}(\kappa a)^4 + \frac{1}{96}(\kappa a)^5 - \left[\frac{1}{8}(\kappa a)^4 - \frac{1}{96}(\kappa a)^6\right]\exp(\kappa a)\int_{\infty}^{\kappa a}\frac{\exp(-t)}{t}dt\right\} \tag{4-82}$$

式(4-82)称为 Henry 公式。当 $\kappa a \to 0$ 时可变为式(4-78)；当 $\kappa a \to \infty$ 时，又可还原为式(4-80)。图 4-29 是按照 Henry 公式计算得到的常数 C 与 κa 的关系曲线。表明了 Henry 公式与式(4-78)及式(4-80)相似，误差在 1% 以下。所以 Henry 公式的重要性在于弥补了这两个公式的缺陷。但是应当注意的是在外电场作用下会引起扩散层形变的这一事实。这种形变对粒子的迁移速度影

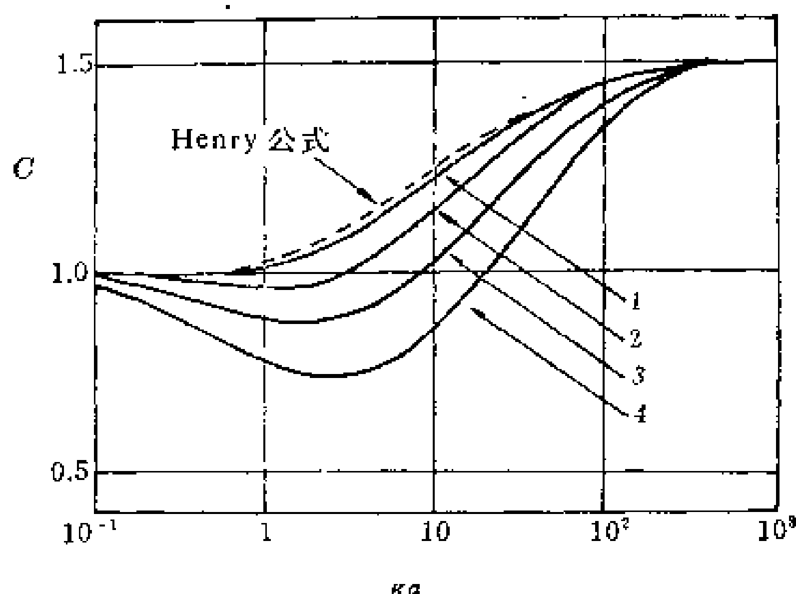


图 4-29　在 1:1 电解质溶液内球形胶体质点的电泳淌度 $\frac{1.5\eta\mu}{\varepsilon\zeta}(=C)$ 与 zeta 电位系列关系

1、2、3、4 的 ζ 电位分别为 25.6、51.2、76.8 和 102.4 mV($T=25$°C)

响相当大。因为在电场作用下，粒子的电荷中心与离子氛中心分别向相反方向移动，正负中心不能重合。若外电场移去后，这种不对称现象要经过一段时间才能消失，这段时间称为松弛时间(relaxation time)。由于粒子与离子氛向相反方向移动，变了形的离子氛对粒子移动有拖曳作用，这种现象叫弛缓效应 (retardation effect)。上述两种现象都是离子氛形变的结果，它们之间关系十分复杂，很难用一般数学方法处理，必须用电子计算机来解决。图 4-29 就是电子计算机处理后的结果，此结果告诉我们：凡是在低电位($\zeta<25$ mV)下，不管 κa 多大，弛缓效应均能忽略。同样 κa 在极大或极小时，不管 ζ 电位多大，弛缓效应也可忽略不计。但是，凡是 κa 在 0.1～100 之间以及高电位情况下，由于弛缓效应的影响，胶粒的流动阻力可升到最高值，Henry 公式的偏差也增大，从图中可看出 ζ 电位愈高则偏差愈大。此外，还应注意到相反离子的价数影响。研究的结果表明，高价离子加强了弛缓效应，这种影

响在图中是无法描述的。

§4-18　电渗和流动电位

电渗是在外加电场的作用下，使溶液流动，固相不动的现象。而流动电位是在外力作用下，液相和固相产生相对位移，由此而产生的电位叫流动电位。图 4-30 是表示两者关系的示意图。虽然两者的理论分析是从毛细管出发的，但是在实际测定中是用多孔塞来代替毛细管，所以界面大，效果比较明显。

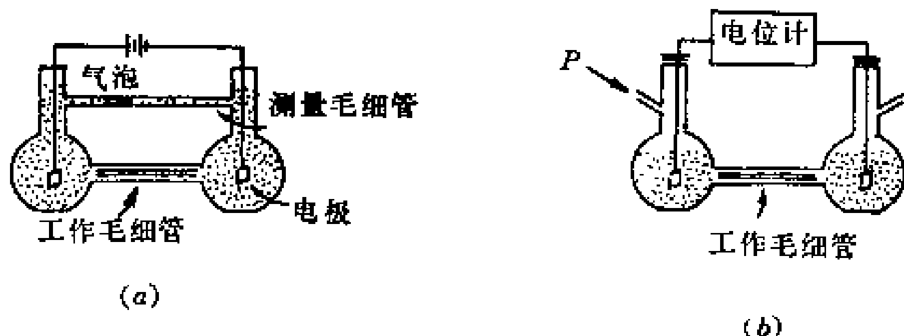


图 4-30　流动电位和电渗示意图

图 4-30(*a*) 是由两个相互平行的玻璃毛细管组成。上面的毛细管中有一气泡，用来观察液体的流动。测定的毛细管两端装上两个可逆电极，整个体系是密封的，通电时电极表面不能有气泡产生。在毛细管两端加上电场后，当电场力和粘滞力达到平衡时，扩散层的离子迁移速度就达到稳定。毛细管圆柱体的半径为a，它比κ^{-1}值大得多，这些条件符合式(4-80)的要求，由于淌度等于液柱流速 v 除以电场强度 E，所以

$$\mu=\frac{v}{E}=\frac{\varepsilon\zeta}{\eta}$$

即得

$$v=\frac{E\varepsilon\zeta}{\eta}$$

如果是多孔性塞，它的许多毛细管总横截面积为 A，单位时间液体流量为

$$Q = vA = \frac{A\varepsilon E\zeta}{\eta}$$

如令 k 为液相电导率，I 为通过毛细管的电流，毛细管两端应服从欧姆定律

$$E = \frac{I}{Ak}$$

由此得

$$Q = \frac{\varepsilon I\zeta}{\eta k}$$

或

$$\zeta = \frac{\eta k Q}{\varepsilon I} \tag{4-83}$$

从测定液体的流速就可以计算 ζ 值。电流 I 应包括两部分，其一是表面上通过的电流 I_s，其二是溶液内部通过的电流 I_b，由于表面上存在双电层，两部分的电导率是不同的，分别为 k_s 和 k_b，故

$$I = I_b + I_s$$

$$I = E(\pi R^2 k_b + 2\pi R k_s)$$

$$EA = \frac{I}{k_b + \frac{2k_s}{R}}$$

因此得校正后表面电导式为

$$\zeta = \frac{\eta Q\left(k_b + \frac{2k_s}{R}\right)}{I\varepsilon} \tag{4-84}$$

表面电导的重要性决定于 R，R 愈小则表面电导愈显著，$R \to \infty$ 则表面电导将消失。

毛细管的表面是带电的，如果在两端加压，迫使液体流动，如图4-30(b)，由于扩散层的移动，与固体表面产生电位差，这种电位

能阻碍电荷转移。

在测定流动电位时要注意避免电流损耗，要用高内阻电位计，或用极低电阻的微电计，电极的装置严格要求对称。用往复泵来回改变液体的流动方向，其目的在于防止或减少电极的极化。

若毛细管长度为 l，半径为 R，在管子两端的压力差为 P，由此两端产生的电动势为 E_s，液体在管中流动为层流，那么由式 (7-8) 得距毛细管中心的轴线 r 处流速为

$$v(r)=\frac{P}{4\eta l}(R^2-r^2)$$

由毛细管流出的总体积为 Q，则由式(7-9)得毛细管流出液体体积的速度为

$$\frac{dQ}{dt}=\frac{P}{4\eta l}(R^2-r^2)2\pi r dr$$

电流大小与液体流过毛细管的速度成正比，ρ 为体积电荷密度，则

$$dI_s=\rho\frac{dQ}{dt}=\frac{\rho P}{4\eta l}(R^2-r^2)2\pi r dr \tag{4-84a}$$

令 x 为距毛细管壁的距离，$x=R-r$，而扩散层厚度极薄，故 $x\ll R$，经计算，式(4-84a)可近似地表示为

$$dI_s\simeq-\frac{\rho\pi P}{\eta l}R^2 x dx$$

这里是圆柱体的表面、可用式(4-46)

$$dI_s=\frac{\pi\varepsilon PR^2}{\eta l}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)x dx$$

流过毛细管的总电流为

$$I_s=\frac{\pi\varepsilon PR^2}{\eta l}\int_0^R\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)x dx$$

边界条件为　$x=0$ 时 $\psi=\zeta$、$x=R$ 时 $\psi=0$、$\frac{d\psi}{dx}=0$，所以

$$I_s = \frac{\pi \varepsilon P R^2}{\eta l}\left(x\frac{d\psi}{dx} - \int_0^R \frac{d\psi}{dx}dx\right)_0^R = \frac{\pi \varepsilon P R^2}{\eta l}\zeta$$
$$= \frac{AP\varepsilon\zeta}{\eta l} \tag{4-85}$$

I_s 是液体流动时的电流，无法精确测定，但可以用补偿法测得毛细管两端的电位差，即流动电位，两者关系为

$$E_s = \frac{I_s l}{k_b \cdot A}$$

k_b 为电解质溶液的电导率，故

$$E_s = \frac{\varepsilon P \zeta}{k_b \eta}$$

已知表面部分电导为 k_s，它不同于溶液内部的电导 k_b，

$$E_s = \frac{\varepsilon P \zeta}{\eta\left(k_b + \frac{2k_s}{a}\right)} \tag{4-86}$$

如能测定流动电位 E_s，就能得到 ζ 电位，但是我们目前无法测定 k_b 和 k_s 之间的差别。所以 E_s 和 ζ 电位之间的关系是不明确的。

式(4-84)和式(4-86)都是在 κa 较大的条件下得到的，试将两式进行对比，得

$$\frac{E_s}{P} = \frac{Q}{I} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\left(k_b + \frac{2k_s}{R}\right)} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta k} \tag{4-87}$$

式中右边几个数值都是物性常数，表示两种不同电动性质之比是一定值，即单位压力的流动电位与单位电流的液体流量两者是相等的，这是一个值得注意的规律。

§4-19 测定电泳的实验

电泳是研究胶体粒子在电场下移动的实验，是目前发展最快，技术最新的实验手段之一，测定电泳的仪器和方法也是多种多样的，归纳起来有三类：

1. 颗粒电泳——显微电泳

用显微镜直接观察颗粒电泳的速度，研究的颗粒必须在显微镜下能明显看到，所以粗颗粒的悬浮体、乳状液用这种电泳仪来测定比较合适。若是可溶性物质，可以用油滴或颗粒吸附它，在电场下也能研究这种物质的电性质。

测定方法是把溶胶置于水平的玻璃管内进行的。管的截面可以是圆形的，也可以是矩形的，在玻璃管的两端装上适当电极，可以用铂黑电极浸在 0.01～0.001 mol·L^{-1}的盐酸液内，也可以用其他可逆性电极，例如 $Cu/CuSO_4$ 或 $Ag/AgCl$，任何电极都应避免发生气泡。图 4-31 是某种显微电泳仪的装置示意图。

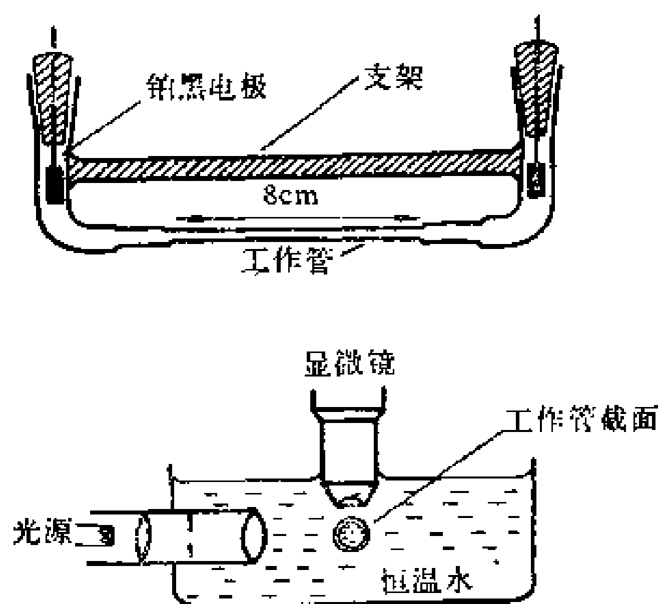


图 4-31 显微电泳仪装置

在显微电泳的实验过程中，由于拌生的电渗效应，使测定方法复杂化。因为在微型玻璃容器的表面上，总是带电荷的，能在管壁上产生电渗，所以在玻璃管的中心部位液体流速最快。在管中液体的流速分布不均匀，呈抛物线形状，观察到颗粒电泳速度是液体迥流和电渗相互制约的结果，所以必须在"静止层"观察才能不受毛细管容器的电渗流影响。对圆柱形容器所指定的位置是从容器

表面离 0.146×内径的地方，一直到毛细管的中心都可以算是静止层。如果容器表面与颗粒的 ζ 电位相同，在容器中心部位的电泳速度为真实电泳速度的两倍。

圆柱形容器制作方便，便于恒温，在黑暗背景下可以用超显微镜观察溶胶粒子的电泳。通常用铂黑作电极，电泳速度是通过目测一个溶胶粒子，移动一定距离(约 100 μm)的时间。把电场强度调节到在此距离内电泳速度约 10 秒左右，比这速度快的要引入时间误差，太慢则由于布朗运动也会导致误差。并且可以通过改变电流方向得到同一水平的两个速度，这样就可以消除因流动所引入的误差，一般要重复 20 次实验，并取其平均值，才能得到真正的电泳速度。影响电泳速度的因素很多，诸如：溶液的 pH 和离子强度、外加多价离子、表面活性剂以及某些化学试剂等，都能影响表面电荷，因而引起电泳速度的变化。

可以用颗粒电泳来研究的体系有：卤化银溶胶、乳胶、粘土颗粒等。特别对生物体某些物质的研究，已取得很大成功，例如细菌、病毒、血球等。

2. 界面移动电泳

这种电泳是研究溶胶和分散介质之间界面移动的实验方法，具有代表性的是 Tieslius 方法，它广泛用于大分子特别是蛋白质的研究，这种方法不仅是测定电泳，而且还可以达到一定程度的分离和提纯的目的。如果是单纯为了分析化学的要求，此法并不适宜，可以用对样品消耗更少、方法更简单的区域电泳。

Tieslius 电泳仪是一"U"形的截面积为正方形的玻璃管，把它切成若干部分，接头处磨成平板，彼此间可以作平面滑动，为避免由渗透压而引起的误差，被研究的溶胶(或蛋白质溶液)应与辅助液相接触，容器各部分都充满了辅助液(或溶胶的分散介质)。电泳仪的构造如图 4-32。整个容器放在恒温槽内，并让装有可逆性电

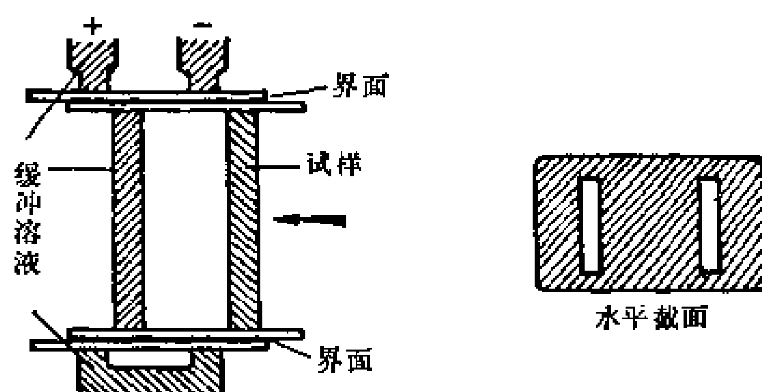


图 4-32　Tieslius 电泳仪

极的大电极容器与辅助溶液接触。待温度达到平衡后，电泳池滑向连接部分，形成明显界面。电流通过容器，用光学技术来观察界面移动，界面应一直保持十分清晰，工作温度选在 0～4°C，因为此时水的密度最大，而且密度的温度系数 $d\rho/dt$ 最小，可以减少温度的影响，此外由于通过电流会产生热，要引起对流，所以电流要尽可能小。

有的蛋白质溶液含有几种不同组成的蛋白质，经电泳后，在分界面附近分成若干浓度峰，每一个峰代表一种组成的特征速度分界面由此而逐渐变宽，只要在电泳过程中避免变温、对流等干扰，就可精确地分离出各种组成的蛋白质。例如人的血清，原先简单地认为是球蛋白(globulin)，实际上含有好几种组成，如白蛋白及 α_1、α_2、β、γ 等四种球蛋白。

3. 区域电泳

这种方法式样繁多，它是用比较惰性而均匀的固体或凝胶骨架作为溶胶的支持物来研究溶胶电泳，这种电泳方法简单，还可以避免对流干扰。并具有用少量样品可以分离出不同组分的优点。然而在这种支持架内的电泳迁移是个复杂过程，无法求得每种组分的移动速度，所以区域电泳象色层分析一样，只能作为一种分离

技术，特别适用于生物化学和临床诊断。近年来区域电泳的实验技术有重要改进，引用了各种支持介质。最初是用滤纸，近年来已采用醋酸纤维、淀粉凝胶、聚丙烯酰胺凝胶和氧化硅薄层等代替滤纸。特别是浓的凝胶，它在比较大的范围内可以起着分子筛的作用，具有特殊的高度分离能力。例如：用聚丙烯酰胺凝胶来分离血清可以得到25种组成，而过去用滤纸或界面移动法，只能得到五种。

第五章 胶体的稳定性

胶体的粒子有很大的比表面，体系的自由能也很高，所以粒子有自动聚集以降低体系表面能的趋势。粒子由小变大的过程叫聚集过程(aggregation)，由胶体粒子聚集而成的大粒子叫聚集体(aggregate)，如聚集的最终结果导致粒子从溶液中沉淀析出，则称为聚沉过程(coagulation)，为了加速聚集，可以外加其他物质作聚沉剂，如电解质等。此外，有些物理因素也有可能促使溶胶聚沉，例如：光、电、热等效应。从聚沉过程所得到沉淀的粒子，一般堆集比较紧密，而且过程比较缓慢。如果加入的是高分子物质、表面活性剂或高价异号离子，那么所产生的沉淀的粒子堆集就比较疏松，这种沉淀称为絮凝物(floc)，这种过程称为絮凝过程(flocculation)，絮凝物的沉淀比较迅速，有的可在几分钟内完成。疏松的沉淀还带有部分溶剂。[注]

虽然溶胶本质上属于热力学不稳定体系，但是实际上它总是能稳定一定时间，有时竟长达数年，甚至数拾年之久。使溶胶保持稳定的因素之一就是它的动力性质，显然由于粒子的布朗运动，可以保持它的动力学稳定性，但是粒子的运动不可避免地要发生相互碰撞而产生聚集，若每次碰撞都有效的话，那么所有溶胶都将在几秒钟内，或更短的时间内聚沉了。可是事实并非如此，这说明必然还存在着使溶胶粒子间相互排斥而使它稳定的其他一些因素，这就是本章所要讨论的主要内容。

[注] 关于溶胶的聚沉、絮凝等名词的使用，比较混乱，我们采用了自1966年以来LaMer、Ottewill等人的意见，见 B. Vincent, *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 4, 2(1974)196。

§5-1 电解质的聚沉作用

溶胶对电解质十分敏感，当加入少量盐类就能使溶胶聚沉。但是加入的电解质与溶胶的含量不存在化学计量关系，所以不是一般的化学反应。

凡是能使溶胶聚沉的电解质的最低浓度称为聚沉值，各种电解质有不同的聚沉值。聚沉值仅仅是个相对值，它与溶胶的含量、性质、介质的性质以及温度等有关。如果各种条件确定，那么电解质对某一溶胶的聚沉值也是一定的。表 5-1 就是几种电解质对一些溶胶的聚沉值。

电解质的聚沉能力有两种表示法：(1)聚沉值(或临界聚沉浓度)：在指定条件下，使胶体沉淀所需的最低浓度，以 $mmol \cdot L^{-1}$表示；(2)聚沉率：即聚沉值的倒数。

经研究表明电解质中起聚沉作用的是与胶体粒子所带相反电荷的异号离子，异号离子价数愈高，聚沉率也愈高。由表 5-1 可以粗略地估计出

表 5-1 电解质对溶胶聚沉浓度($mmol \cdot L^{-1}$)

As_2S_3(负电)		AgI(负电)		Al_2O_3(正电)	
LiCl	58	$LiNO_3$	165	NaCl	43.5
NaCl	51	$NaNO_3$	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	136	KNO_3	60
KNO_3	50	$RbNO_3$	126		
$CaCl_2$	0.65	$Ca(NO_3)_2$	2.40	K_2SO_4	0.30
$MgCl_2$	0.72	$Mg(NO_3)_2$	2.60	$K_2Cr_2O_7$	0.63
$MgSO_4$	0.81	$Pb(NO_3)_2$	2.43	草酸钾	0.69
$AlCl_3$	0.093	$Al(NO_3)_3$	0.067	$K_3[Fe(CN)_6]$	0.08
$(1/2)Al_2(SO_4)_3$	0.096	$La(NO_3)_3$	0.069		
$Al(NO_3)_3$	0.095	$Ce(NO_3)_3$	0.069		

$$M^+:M^{2+}:M^{3+}=100:1.6:0.3=\left(\frac{1}{1}\right)^6:\left(\frac{1}{2}\right)^6:\left(\frac{1}{3}\right)^6$$

上式括号中的分母就相当于异号离子的价数，这个规则称为Schulze-Hardy 规则。

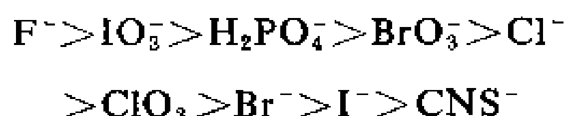
由表 5-1 中可见：一价离子的聚沉值约在 50～150 之间，二价离子在 0.5～2 之间，三价离子在 0.05～0.1 之间，总之范围比较宽，所以 Schulze-Hardy 规则也只表示数量级关系而已。上述比例也仅仅是个近似关系。因此电解质的聚沉能力不但与异号离子的价数有关，而且与其他因素也有关，这些因素是

1. 异号离子的大小：同价离子的聚沉效率虽然相近，但仍有差别，特别是一价离子的差别比较明显，若将各离子按共聚沉能力的顺序排列，则一价正离子可排列为



$$H^+>Cs^+>Rb^+>NH_4^+>K^+>Na^+>Li^+$$

一价负离子可排列为



$$F^->IO_3^->H_2PO_4^->BrO_3^->Cl^-$$
$$>ClO_3>Br^->I^->CNS^-$$

同价离子聚沉能力的次序称为感胶次序，与水合离子半径从小到大的次序大致相同，这可能由于水合离子半径越小越容易靠近胶体粒子的缘故。至于高价离子的聚沉能力，它的价数是主要的，离子大小影响相对地就不那么显著了。至于大的有机离子(表面活性剂)的聚沉能力，因为它与胶体粒子之间有较强的范德华引力，比较容易在胶体粒子上吸附，所以与同价小离子相比，聚沉效率要高得多。

2. 同号离子的影响：与胶粒所带电荷相同的离子称同号离子，一般说来，它们对胶体有一定的稳定作用，可以降低异号离子的聚沉能力。但也不完全如此，有些同号离子，特别是有机大离子，即使与胶体粒子电荷相同，也能被胶粒所吸附，增加了异号离

子的聚沉值。所以同号离子的影响尚无规律可循。

3. 不规则聚沉：在溶胶中加入少量电解质可以使溶胶聚沉，电解质浓度稍高，沉淀又重新分散而成溶胶，并使胶粒所带电荷改变符号。如果电解质的浓度再升高，可以使新形成的溶胶再次沉淀，这种现象称为不规则聚沉。不规则聚沉是胶体粒子对高价异号离子的强烈吸附的结果，少量电解质可以使胶体聚沉，但吸附过多的异号高价离子，使溶胶粒子又重新带异号离子的电荷，于是溶胶又重新稳定，所带电荷与原胶粒相反。再加入电解质后，由于电解质离子的作用(如离子强度和扩散层厚度的变化)，又使溶胶聚沉。此时电解质的浓度已经很高，再增加电解质也不能使沉淀再分散。

4. 相互聚沉现象：一般说来，带相同电荷的两种溶胶混合后没有变化，当然也有个别例外。若将两种带相反电荷的溶胶相互混合，则发生聚沉，这叫做相互聚沉现象。聚沉的程度与两者的相对量有关，在胶粒所带电荷为零的附近沉淀得最完全。如果第二种溶胶的相对含量很小或很大时沉淀都不完全。产生相互沉淀现象的原因是可以把溶胶粒子看成一个巨大离子，所以溶胶的混合相似于加电解质的一种特殊情况。

§5-2 D.L.V.O.理论

这个理论是分别由Derjaguin-Landau和Verwey-Overbeek四人提出的，是目前对胶体稳定性和电解质的影响，解释得比较完善的理论。此理论是以溶胶粒子间的相互吸引力和相互斥力为基础，当粒子相互接近时，这两种相反的作用力就决定了溶胶的稳定性，现分别讨论如下。

1. 两个球形粒子间的引力——范德华引力

任何两粒子之间总存在着相互引力，这就是范德华引力。它

是色散力、极性力和诱导偶极力之和，其大小与粒子间的距离的六次方成反比，也称为六次律。若两个球形粒子，体积相等，当相距很近时，两球表面间距离为 H_0，H_0 要比粒子半径 a 小得多，可以近似得到两粒子相互之间的引力位能为

$$V_A = -\frac{A}{12}\frac{a}{H_0} \tag{5-1}$$

推导式(5-1)的简化条件较多，它只适用于近距离的球形粒子之间的吸引力。若距离稍远，则所引入的误差就相当大。其中 A 称为 Hamaker 常数，与粒子性质(如单位体积内的原子数、极化率等)有关，大概在 10^{-19} 到 10^{-20}J 之间。

式(5-1)的推导如下：若两个球形粒子的体积分别为 v_1 和 v_2，粒子的密度为 q (粒子数·cm^{-3})，所以两个球形粒子相互吸引的引力位能为

$$V_A = -\int_{v_1}\int_{v_2}\frac{q^2\lambda}{r^6}dv_1dv_2 \tag{5-1a}$$

式中 λ 为引力常数。如果先考虑一个半径为 a_1 的球，在球外有一 P 点，如图 5-1 所示。令 $OP=R$，O 为球心，P 点到球面的距离为 r，则 $ABCA$的面积应为

$$ABCA\text{面积} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\theta_0} r\sin\theta d\phi \cdot rd\theta \tag{5-1b}$$

式中 ϕ 为a_1 与 OP 之间夹角，θ 为 r 与 OP 之间的夹角，所以

$$a_1^2 = R^2 + r^2 - 2rR\cos\theta$$

将 r 代入式(5-1b)后，积分得

$$ABC\text{面积} = \frac{\pi r}{R}[a_1^2 - (R-r)^2]$$

图 5-1 某点P对圆球的吸引

P 点对球 1 的吸引的引力位能为

$$V_P = -\int_{R-a_1}^{R+a_1}\frac{\lambda q}{r^6}\cdot\frac{\pi r}{R}[a_1^2 - (R-r)^2]dr$$

若另一球的半径为 a_2，两球的球心距为 $O_1O_2=C$，如图 5-2 所示，用相同方法可求得相互吸引的引力位能为

$$V_A = \int_{C-a_2}^{C+a_2} V_P q\frac{\pi R}{C}[a_2^2 - (C-R)^2]dR$$

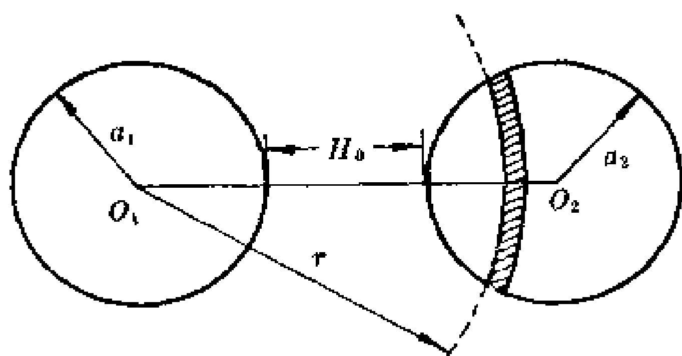


图 5-2　两圆球间的相互吸引

$$=-\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{C}\int_{C-a_2}^{C+a_2}[a_2^2-(C-R)^2]dR\int_{R-a_1}^{R+a_1}\frac{[a_1^2-(R-r)^2]}{r^5}dr$$

上式积分后得

$$V_A=-\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{6}\left[\frac{2a_1a_2}{C^2-(a_1+a_2)^2}+\frac{2a_1a_2}{C^2-(a_1-a_2)^2}+\ln\frac{C^2-(a_1+a_2)^2}{C^2-(a_1-a_2)^2}\right]$$

若两球半径相等，即 $a_1=a_2=a$，又令 $\pi^2 q^2 \lambda=A$，则

$$V_A=-\frac{A}{6}\left[\frac{2a^2}{C^2-4a^2}+\frac{2a^2}{C^2}+\ln\frac{C^2-4a^2}{C^2}\right]$$

若 H_0 为两球表面之间最短距离，并已知 $C=2a+H_0$，令 $x=\frac{H_0}{2a}=\frac{H_0}{D}$，$D$ 是球的直径，那么上式变为

$$V_A=-\frac{A}{12}\left[\frac{1}{x^2+2x}+\frac{1}{x^2+2x+1}+2\ln\frac{x^2+2x}{x^2+2x+1}\right] \tag{5-2}$$

从实验测得的 H_0 仅为 10～20 nm，故 $H_0\ll 2a$，即 $x\ll 1$，上式可近似为

$$V_A=-\frac{A}{12}\cdot\frac{1}{2x}=-\frac{A}{12}\cdot\frac{a}{H_0}$$

以上讨论是在真空条件下进行的，没有考虑到溶剂的影响，如果考虑溶剂和分散相之间的引力，就要采用"拟化学反应法"。若 1 代表溶剂，2 代表固体粒子，那么粒子的聚沉过程可以模拟为



$$②①+②①\longrightarrow②②+①①$$

每个粒子都为一定数量的溶剂分子所包围，当粒子相互接近

后，生成一对双粒子和双溶剂的两个独立单元，这个过程可以作为一个动力学过程来处理，过程的位能变化为

$$\Delta V = V_{11} + V_{22} - 2V_{12} \tag{5-3a}$$

每项位能都包含相应的 Hamaker 常数，因为每个位能的其他条件（如距离、大小）相同，仅溶质与溶剂的分子性质不同，因此位能 V 在指定其他条件下，可以用 Hamaker常数来表示位能的大小，故

$$A_{212} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \tag{5-3b}$$

其中“212”表示两个胶体粒子为溶剂所隔开，A_{212}称为有效Hamaker 常数，如进行近似处理，设

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}} \tag{5-3c}$$

这种假设在溶液理论中是常见的，故

$$A_{212} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \tag{5-3}$$

两个胶体粒子为溶剂所隔开的吸引力当然比真空条件下吸引力来得小，从实际测得各种物质的 A，数量级均在 10^{-20} J 左右，所以 A_{212} 大概是 10^{-21} J 数量级。但是习惯上所用的是真空条件下 Hamaker 常数。

如果$A_{11} = A_{22}$，则 $A_{212} = 0$，即 $V = 0$，粒子间的相互引力消失，停止聚集，变成稳定溶胶，要达到这一点只要使溶胶粒子性质与溶剂性质相同，这时 $A_{11} = A_{22}$，溶剂化极好的溶胶粒子就可以满足这一要求。

2. 胶体粒子之间的排斥力

胶体粒子都带有电荷，具有相同电荷粒子之间存在着相互斥力，其大小决定于粒子电荷数目和相互间距离。粒子间的斥力位能对抗粒子间吸引力，使溶胶保持稳定，为了计算粒子间排斥力，首先应弄清在固体表面上的电位分布情况。

（1）平行板之间的相互排斥力

若一固体表面电位是 ψ_0，在溶液中的电位分布见图 5-3 的右边部分，用$\psi(x)$来代表电位分布曲线，可用式(4-62)来描述。当两板慢慢靠近时，电位分布曲线会重叠，因为电位不高，所以两种分布电位可以叠加。

若两板之间距离为 $2d$，溶液中电解质浓度为 n_0，每单位面积上的斥力位能为

$$V_R=\frac{64n_0kT\gamma^2}{\kappa}\exp(-2\kappa d) \tag{5-4}$$

即使是低电位，κ^{-1} 和固体平面面积相比仍然是要小得多，如果 ψ_0 较高，由式(4-56)得 $\gamma\simeq1$，参考式(4-54)，V_R 可写成

$$V_R=K_1n_0^{1/2}\exp[-K_2n_0^{1/2}] \tag{5-5}$$

在一定条件下 K_1 和 K_2 是常数，斥力位能随电解质浓度 n_0的增加而呈指数降低，所以电解质的浓度对溶胶粒子间的相斥位能十分敏感。

式(5-4)可以这样得到：在图 5-3 中的两块平板，在外力 p_0 推动下、使两块平行板慢慢接近。达到一定距离后，由于有斥力位能存在，两板就处于平衡而不动。在两板中间的单位体积溶液内所有力的总和应该是零。这里有两种力：静电斥力和外加压力。如达到平衡时两板之间距离为 $2d$，那么在单位体积内 x 方向的外加压力为

$$F_x=\frac{dp}{dx}$$

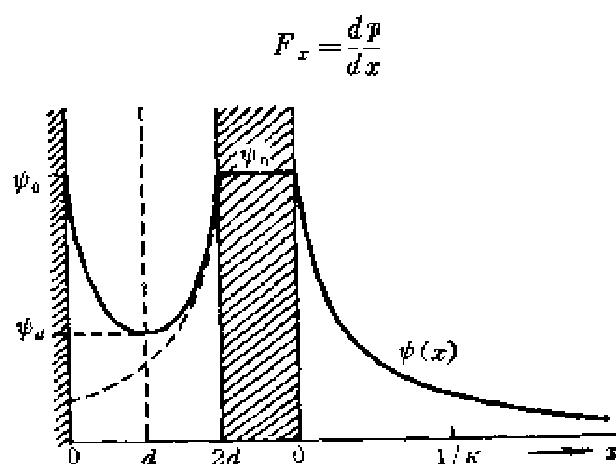


图 5-3 平行板间电位曲线分布图

式中 p 为单位面积上的力。而单位体积内静电斥力为

$$F_e=\rho\frac{d\psi}{dx}$$

在两平行板之间任何一点平衡时均应遵循

$$\frac{dp}{dx}+\rho\frac{d\psi}{dx}=0 \tag{5-6a}$$

从式(4-46)得

$$\frac{dp}{dx}-\varepsilon\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d\psi}{dx}=0 \tag{5-6b}$$

因为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d\psi}{dx}=\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

代入式(5-6b)，积分后得

$$p-\frac{\varepsilon}{2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\text{常数}$$

此式表示在两平行板之间，溶液中任意一点都不存在压力和电场这两种影响，而且它们之差是常数。从图 5-3 中表明，两平行板中间位置是 $x=d$，在这一点上 ψ_d 最低，故 $\left|\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=d}=0$，将此关系式代入式(5-6$b$)，得到 $p_d=$ 常数。所以在两平行板间任何位置上，压力与静电斥力之差总是为 p_d。由式(5-6a)得

$$dp=-\rho d\psi \tag{5-6c}$$

若只有一种电解质，而且是 $z:z$ 型，将式(4-50)代入式(5-6c)，则得

$$dp=-zen_0\left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right)-\exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right]d\psi \tag{5-7a}$$

已知：$\psi=0$ 时　$p=p_0$

　　　$\psi=\psi_d$ 时　$p=p_d$

则积分式(5-7a)，得

$$P_R=p_d-p_0=2kTn_0\left[\cosh\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right)-1\right] \tag{5-7b}$$

式中 P_R 代表在 $x=d$ 处的剩余压力，即表示在单位面积上使平行板分离的力。因为在电位不高的情况下，ψ_d 可以看作两平行板电位的叠加，由式(4-62)得

$$\psi_d=\psi_1+\psi_2=2\left(\frac{4kT}{ze}\right)\gamma\exp(-\kappa d) \tag{5-7c}$$

因为是低电位，所以$\frac{ze\psi_d}{kT}\ll 1$，将$\cosh\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right)$项按级数展开，并取其第一项及第二项，由式(5-7b)得

$$P_R=n_0kT\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right)^2$$

将式(5-7c)代入上式得

$$P_R=n_0kT[8\gamma\exp(-\kappa d)]^2=64n_0kT\gamma^2\exp(-2\kappa d) \tag{5-8a}$$

在讨论粒子之间相互吸引与排斥时，是用位能来表示的，令V_R为单位面积上斥力位能，则

$$dV_R=-P_Rd(2d) \tag{5-8b}$$

式中负号表示位能随距离增加而减少。将式(5-8a)代入式(5-8b)，得

$$dV_R=-64n_0kT\gamma^2\exp(-2\kappa d)d(2d) \tag{5-8}$$

当$d=\infty$时，$V_R=0$，积分式(5-8)可得式(5-4)。

(2) 球形粒子间的斥力位能

溶胶粒子大多是球形的，若两个球形粒子面之间距离为H，半径为a，即图5-4所示，由式(5-4)得

$$dV_R=\frac{64\pi an_0kT\gamma^2}{\kappa}\exp(-\kappa H)dH \tag{5-9}$$

将右边H项从H_0积分到无穷，H_0是两球面最短距离，因为是指数性质，上限取无穷不会引起很大误差。积分式(5-9)得

$$V_R=\frac{64\pi an_0kT\gamma^2}{\kappa^2}\exp(-\kappa H_0) \tag{5-10}$$

如果是低电位，式(5-10)可进一步简化，从式(4-56)得

$$\gamma=ze\psi_0/4kT$$

故

$$V_R\simeq\frac{1}{2}\varepsilon a\psi_0^2\exp(-\kappa H_0) \tag{5-11}$$

这表明两球形粒子之间的相斥位能随ψ_0和a的增加而升高，随H_0的增加以指数形式减少。

若有两个球彼此靠近，球面之间最短距离是H_0，两个球心距离$O_1O_2=C$，若将球切成无数个平行的圆片，圆心都在球心线O_1O_2上，每个圆相当于一个环，每个环半径为h，两个相邻环的距离为dH，其半径相差为dh。已知两球的半径都是a，如果两球相应的第i个环相距为H_i，则遵循以下关系式

$$\frac{H_i-H_0}{2}=a-(a^2-h^2)^{1/2} \tag{5-11a}$$

式中a是常数，将上式微分得

$$a\left(1-\frac{h^2}{a^2}\right)^{1/2}dH=2hdh \tag{5-11b}$$

每个环面积为$2\pi hdh$，所以第i个环的相互排斥位能的增量为

$$dV_R=2\pi hV_idh=\pi a\left(1-\frac{h^2}{a^2}\right)^{1/2}V_idH \tag{5-11c}$$

将式(5-4)代入得

$$dV_R=\pi a\left(1-\frac{h^2}{a^2}\right)^{1/2}\frac{64n_0kT\gamma^2}{\kappa}\exp(-\kappa H)dH \tag{5-11d}$$

假定$\frac{h}{a}\ll 1$，则得式(5-9)。

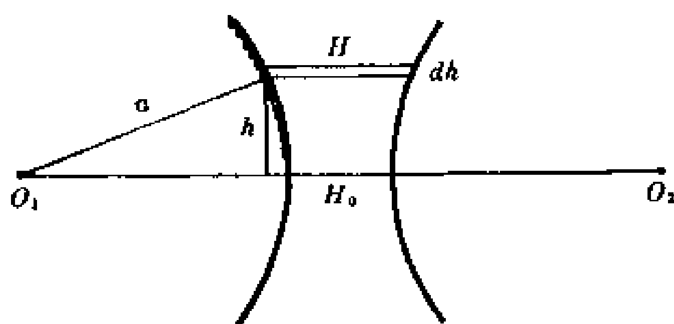


图 5-4　两个球之间的斥力用拟平板形处理

3. 胶体粒子之间的位能曲线

溶胶粒子之间的位能为吸引位能与相斥位能之和，若令位能为V，则

$$V=V_A+V_R \tag{5-12}$$

如果所有胶体粒子均为球形，就可以将式(5-1)和式(5-10)直接代入式(5-12)，然后以V对H作图，得图5-5。如图所示，V_A只在很短的距离内起作用，V_R的作用则稍远些。当$H\to 0$时，$V_A\to$

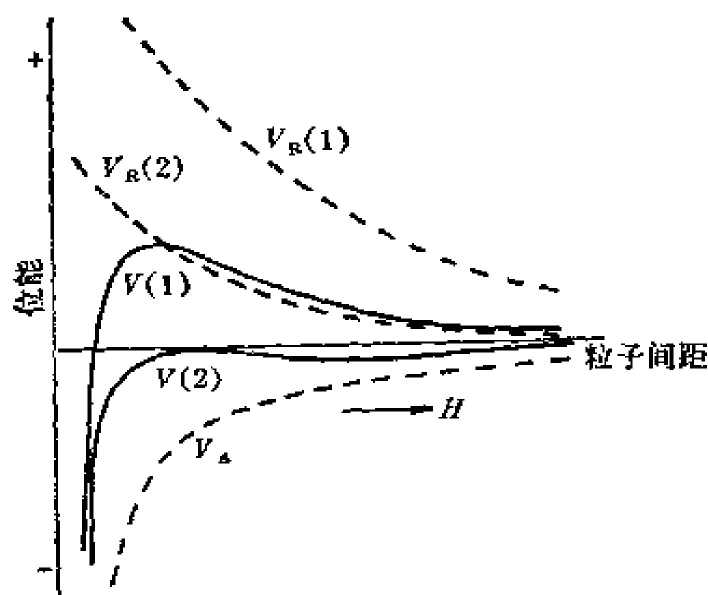


图 5-5 相互吸引位能曲线 $V(1)$ 和 $V(2)$ 是相互吸引的位能 V_A 和相斥位能 $V_{R(1)}$ 和 $V_{R(2)}$ 之和

∞，吸引力随着粒子的接近而迅速增加。V_R 随着距离的接近而升高，它的增加接近一个常数。而粒子间距离较远时，V_A 和V_R 均为零。当粒子逐渐接近时，首先起作用的是相斥位能，即有一定排斥力；如果粒子能克服 V_R 并作进一步靠拢，直到某一距离时 V_A 才能起作用。随后粒子愈接近，V_A 的影响越显著。所以用 V 和 H 作图所得到曲线称为位能曲线，曲线形状决定于 V_A 和 V_R 的相对大小。$V(1)$是斥力大于吸力的位能曲线，能够使胶体粒子保持稳定，$V(2)$ 表示在任何距离下斥力都不能克服粒子之间的引力，因此会相互聚集，最终产生沉淀。

在曲线$V(1)$上有一最高点，叫斥力势垒，只有粒子的动能超过这一点时才能聚沉，所以势垒的高低往往标志着溶胶稳定性的大小，曲线 $V(2)$上没有势垒，这表明在任何情况下，粒子都将产生聚沉。有时势垒远高于粒子热运动的动能，粒子的碰撞动能不能越过此势垒，因而阻止了粒子的聚沉。

有时位能曲线的势垒并不很高，而且还有两个最低位能穴，其

中较低的那个叫第一最低位能，另一个叫第二最低位能，此处用图5-6表示。产生两个位能穴是粒子之间的斥力和引力的净结果。若粒子的动能较大，能跃过势垒，进入第一最低位能点，则体系产生聚沉。有时粒子动能小于势垒，经过碰撞，粒子落入第二最低位能点，这时胶体粒子仍然是稳定的。因为粒子之间相距仍较远，相互吸引的力并不强。外界条件稍有变化，胶体粒子又会相互分离。所以在温度等影响下，粒子仍具有扩散等动力性质。

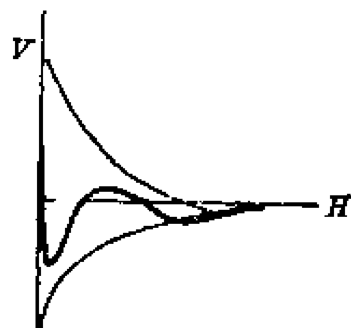


图 5-6　具有两个最低位能穴的位能曲线

在第一最低位能点的粒子所形成的沉淀往往是紧密而稳定。由第二最低位能点的粒子，所形成的体系，结构是疏松的，而且是不牢固、不稳定的，外界稍有扰动，结构就破坏。所以它具有一些特殊的性质，例如：触变性、切稀现象等。这些性质还将对某些气溶胶、乳状液的稳定起着十分重要的作用。

决定位能曲线的形状，有三个方面。

(1) A的影响：这里指的是有效 Hamaker 常数 A_{212}，是由分散相和分散介质的化学性质所决定的。在分散相很少时，溶剂对分散相的作用可以忽略不计。图 5-7 表示当 κ 和 ψ_0 保持不变时，不同的 A_{212} 对位能曲线的影响，它表示势垒高度随 A 的增加而减少。

(2) ψ_0 的影响：从式(5-11)可知，ψ_0 对两个颗粒间的相斥位能起着十分重要的作用，图 5-8 就表示这种关系。在 A 和 κ 相同情况下，ψ_0 对相互间位能曲线的影响。它表示，曲线上势垒高度随 ψ_0 的增加而升高。通常用 ζ 电位作为讨论胶体稳定性的依据，因为 ζ 电位是通过电动现象，测得溶胶电性质的唯一数据。因此这里用 ζ 电位来讨论似乎不够严格，因为溶胶粒子的滑动面随实

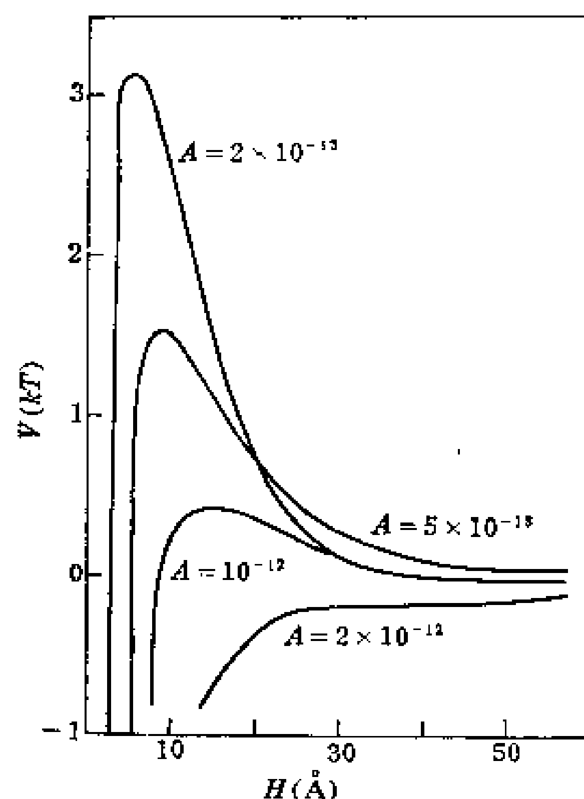


图 5-7　不同 A 的位能曲线 ($\kappa=10^7\ cm^{-1}$; $\psi_0=103$ mV; $T=25°C$; 面积为 400 $Å^2$)

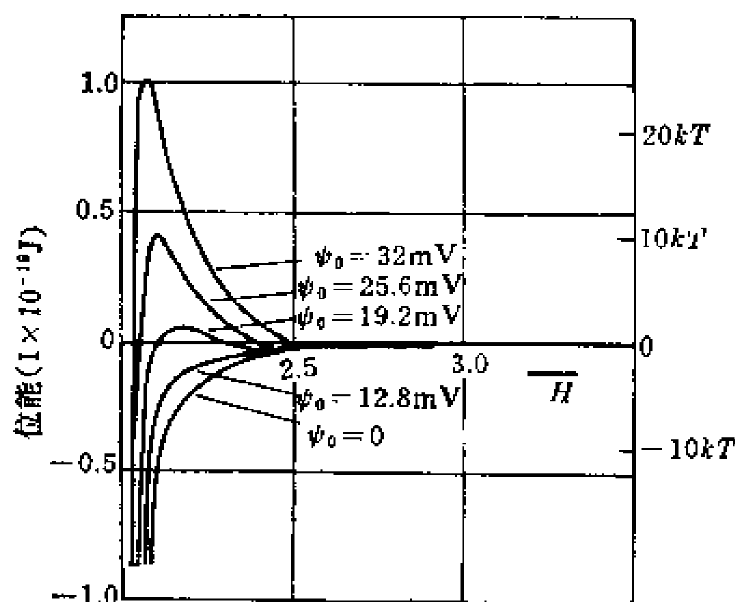


图 5-8　表面电位 ψ_0 对两球形粒子间位能的影响($a=10^{-7}$ m; $T=298$ K; $A=10^{-19}$ J; $s=R/a$; $\kappa=10^8\ m^{-1}$)

验条件而变，所以 ζ 电位不是一个定值。

（3）电解质浓度的影响：图 5-9 是表示在 ψ_0 和 A 固定不变时，不同 κ 值对位能曲线形状的影响，它表明 κ 值越小，则势垒愈高，体系也就愈稳定。

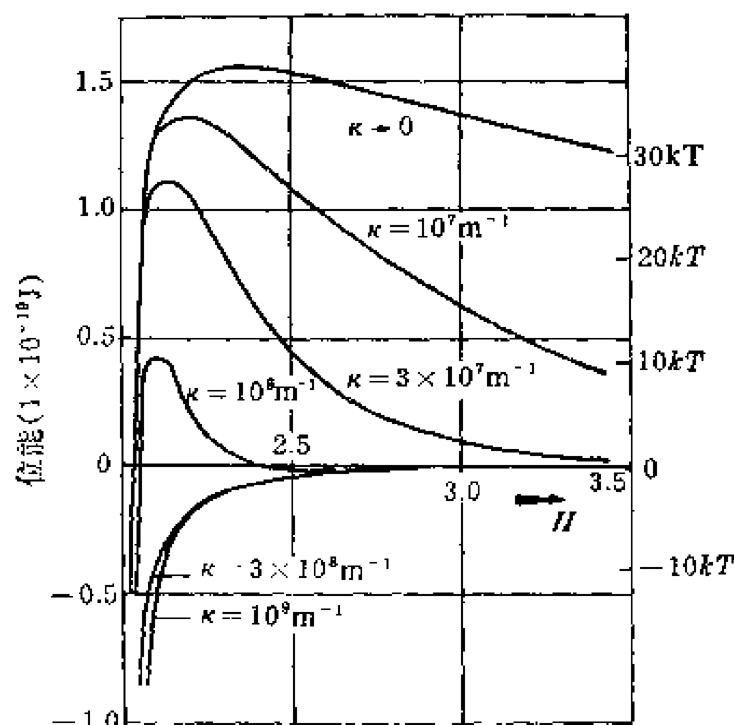


图 5-9　不同电解质浓度 κ 对两球形粒子间位能的影响（$a=10^{-7}$ m；$T=298$ K；$A=10^{-19}$ J；$s=R/a$；$\psi_0=25.6$ mV）

κ 应包括两项变数，即电解质的浓度及其离子价数，关于价数影响将在下面讨论。在图 5-9 中表明，若为 1:1 型电解质，当浓度小于 10^{-3}mol·L^{-1}时都有势垒。在 10^{-2} 到 10^{-3}mol·L^{-1}间势垒消失，这就是溶胶的 1:1 型电解质聚沉浓度。

4. Schulze-Hardy 规则的定量说明

用电解质的临界聚沉浓度来衡量溶胶的稳定性不仅是最简单易行的方法，还具有定量的意义。但是电解质的临界聚沉浓度与下列因素有关：加入电解质的方式、等待聚沉时间、溶胶本身固有的特性，表面电位，常数 A 的数值以及离子价数等。所以要用临界聚沉浓度来说明溶胶稳定性（见表 5-1）或比较各电解质的聚沉能力，上述各种条件都要尽可能接近。

在溶胶的位能曲线中，势垒是决定溶胶稳定的一种标志，当势垒高度为零时，溶胶将变为不稳定状态，但是 κ（即电解质浓度的影响）是决定势垒的重要因素。在图中要找出一点在电解质影响下势垒刚刚是零的势能曲线，它的最高点可写成

$$dV/dH=0$$

$$V=0$$

要对势垒为零时的条件进行分析，为此将式(5-1)和式(5-10)代入式(5-12)得

$$V=\frac{64\pi n_0 kT\gamma^2 a}{\kappa^2}\exp(-\kappa H)-\frac{A}{12}\cdot\frac{a}{H}=0 \qquad (5\text{-}13a)$$

对式(5-13a)微分，得

$$\frac{dV}{dH}=-\kappa V_R-\frac{V_A}{H}=0 \qquad (5\text{-}13b)$$

将 κ 代入(5-13a)式，并将各常数项合并得

$$\frac{B\varepsilon k^2T^2a\gamma^2}{z^2}\exp(-\kappa H)-\frac{A}{12}\cdot\frac{a}{H}=0 \qquad (5\text{-}13)$$

式中 B 为常数，z 为离子价数。若令 $\kappa H=1$，则

$$\frac{B\varepsilon k^2T^2a\gamma^2}{z^2}\exp(-1)=\frac{Aa\kappa}{12}$$

$$\kappa=\frac{4.415B\varepsilon k^2T^2\gamma^2}{Az^2}$$

再将 κ 代入式(4-55)

$$c=\frac{9.75B^2\varepsilon^3k^5T^5\gamma^4}{e^2N_AA^2z^6} \qquad (5\text{-}14)$$

式中 c 是在 $V=0$ 时的聚沉浓度，式(5-14)是 D. L. V. O. 理论的一种表示方式。若以水为介质，在一定温度下，式(5-14)改写为

$$c=常数\times\frac{\gamma^4}{A^2z^6} \qquad (5\text{-}15)$$

对某一种溶胶而言，γ 和 A 都是固定的，所以聚沉浓度 c 仅与

离子价数 z 有关。如果用三种不同价数的电解质，与溶胶的异号离子价数分别为一价，二价和三价。用此来聚沉同一种胶体，那么三者聚沉浓度之比为$\left(\frac{1}{1}\right)^6:\left(\frac{1}{2}\right)^6:\left(\frac{1}{3}\right)^6$，即 100:1.6:0.3。这个比例数与从实验所得到的（见表 5-1）完全相符，这就证实了 D.L.V.O. 理论的正确性。

§5-3 快速聚沉动力学

测定溶胶聚沉速度是研究溶胶稳定性的方法之一。产生聚沉作用的内在决定因素是溶胶粒子布朗运动及粒子间的相互作用。如果溶液中电解质浓度较高，以致粒子间的相互斥力可以忽略。每次碰撞都是有效的，聚沉速度直接与碰撞频率有关。假设粒子是球形的，并在粒子周围有引力场存在。当第二个粒子进入引力场时，两个粒子就凝聚在一起。由于碰撞是不会再分开的不可逆过程，因此每次碰撞都可能造成永久性接触，这种聚沉称之为快速聚沉。粒子的碰撞是由粒子布朗运动产生的，所以这时聚沉速度则取决于粒子布朗运动。

假定开始时溶胶粒子大小相同，单位体积内粒子数为 n_0，在某一时间，粒子间斥力突然消失，这种消失可以由于加入电解质引起，也可由其他因素引起，斥力一旦消失，聚沉就立即开始。若考察一个粒子并以它为中心，那么在 r 为半径的球面上分子碰撞机率，可以用 Fick 第一定律来表示，即

$$-\frac{dn}{dt}=DS\frac{dn}{dr} \tag{5-16}$$

式中 S 是球的表面积，即 $S=4\pi r^2$，D 是扩散系数，令 J 为单位时间内穿过球面粒子数，即

$$J=\frac{dn}{dt}$$

所以

$$J = -4\pi r^2 D\frac{dn}{dr} \tag{5-17}$$

假设在某一状态下，$r=\infty$ 处，$n=n_0$，积分式(5-17)得

$$n = n_0 - \frac{J}{D}\frac{1}{4\pi r} \tag{5-17a}$$

若粒子半径为 a，在 $2a$ 处，$n=0$，令 $R=2a$，故

$$J = -4\pi R D n_0 = -8\pi D a n_0 \tag{5-18}$$

因为中心粒子也有布朗运动，所以上述扩散系数，实质上描述了两个粒子的相对运动，如果粒子间的相互作用可以忽略，彼此是独立的，两个粒子大小不同的扩散系数应当是[注]

$$D_{12} = D_1 + D_2 \tag{5-18a}$$

如果两个粒子大小相等，则

$$D_{11} = D_1 + D_1 = 2D_1 \tag{5-18b}$$

所以，具有比较普遍意义的表示如下

$$J' = -4\pi R D_{11} n_0 = -8\pi D_{11} a n_0$$
$$= -16\pi D_1 a n_0 \tag{5-18c}$$

Smoluchowski 从动力学出发，假设任何两个粒子的碰撞，都作为两分子反应。如果原始粒子数为 n_0，按动力学公式

$$\frac{dn_0}{dt} = -k_0 n_0^2$$

[注]：根据式(4-1)，扩散系数在一个方向上的移动，可表示为：$D=\overline{x^2}/2t$，因为两种粒子大小不同，它们的位移分别为：x_1 和 x_2，故相对位移应为 $x=x_1-x_2$，则相对扩散系数为

$$D_{12} = \frac{\overline{(x_1-x_2)^2}}{2t} = \frac{\overline{x_1^2}}{2t} - \frac{2\overline{x_1}\,\overline{x_2}}{2t} + \frac{\overline{x_2^2}}{2t}$$

因为出现正方向位移和出现反方向位移的几率相等，故 $\overline{x_1}$ 和 $\overline{x_2}$ 等于零，因此

$$D_{12} = \frac{\overline{x_1^2}}{2t} + \frac{\overline{x_2^2}}{2t} = D_1 + D_2$$

将式(5-18)和式(5-18c)比较得

$$k_0 = 8\pi D_1 R = 16\pi a D_1 \tag{5-18d}$$

事实上,实际体系比较复杂,各种大小的粒子都有,粒子数目随时间不断在变动,如果假设开始时粒子(即碰撞前的粒子叫初级粒子)数为 n_0,经过一段时间后,粒子数变为 n。因为两个初级粒子碰撞生成一级粒子,两个一级粒子可以生成二级粒子,如此类推,共有 i 种,i 级粒子。所以总粒子数 n 应包括一级粒子数 n_1,二级粒子数 $n_2, \cdots$,i 级粒子数 $n_i, \cdots$。

如果只考虑一级粒子,它在溶液中消失速度为

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_1 n_1^2 = -4\pi R D_{11} n_1^2 \tag{5-19a}$$

因为都是一级粒子,故 $D_{11} = 2D_1$,所以

$$\frac{dn_1}{dt} = -8\pi R D_1 n_1^2 \tag{5-19b}$$

积分后得

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + 8\pi R D_1 n_0 t} = \frac{n_0}{1 + (2t/\tau)} \tag{5-19}$$

式中

$$\tau = \frac{1}{4\pi R D n_0} \tag{5-19c}$$

此 τ 称"聚沉时间",已知 $D = kT/6\pi\eta a$,将此代入(5-19c),则

$$\tau = 3\eta/4kTn_0 \tag{5-19d}$$

在室温下($T = 298K$),如以水为介质 $\eta = 0.01$,则聚沉时间 $\tau \simeq 2\times10^{11}/n_0$。如取每立方厘米粒子数为 10^{11},则 $\tau \simeq 2$ 秒。大多数溶胶的浓度为 10^{14} 粒子·cm^{-3}。所以 $\tau \simeq \frac{1}{500}$ 秒,显然聚沉时间太短促了,只有用特殊方法才能测定聚沉速度。

实际上式(5-19a)并不代表一级粒子聚沉的真实过程。因为在一定时间以后,一级粒子及多级粒子都已形成,所生成的一级粒子不仅可以与一级粒子 n_1 相碰撞,还可以和其他各级粒子 n_k 相

碰。从式(5-18)得 i 级和 j 级粒子间的碰撞频率为

$$b_{ij}=4\pi D_{ij}R_{ij}n_in_j \tag{5-20}$$

式中 b_{ij} 表示 i 级粒子与 j 级粒子在每秒钟内相互碰撞数，其中 n_i 为每单位体积内的 i 级粒子数，n_j 为 j 级粒子数。D_{ij} 为 i 级粒子和 j 级粒子扩散系数之和，R_{ij} 是两者半径之和。若令 k 级粒子是由 i 级粒子和 j 级粒子相碰而成，即 $i+j=k$。但也可以由任何其他粒子与 k 级粒子相碰而消失，所以 k 级粒子生成速度为

$$\frac{dn_k}{dt}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=k-i}^{1}4\pi D_{ij}R_{ij}n_in_j$$

$$-n_k\sum_{i=1}^{\infty}4\pi D_{ik}R_{ij}n_i \tag{5-21}$$

式(5-21)右边第一项的系数是$\frac{1}{2}$，表明 i 级粒子与 j 级粒子相碰，和 j 级粒子与 i 级粒子相碰是一样的，但是二者均在相加项内出现，故用$\frac{1}{2}$。

式(5-21)的第二项表示 k 级粒子的消失速度，第一项表示 k 级粒子的形成速度。因为

$$D_{ij}R_{ij}=4a_1D_1=2RD_1\text{[注]}$$

所以式(5-21)变成为

[注] 式中 $D_{ij}=D_i+D_j$，而 $R_{ij}=a_i+a_j$，a_i 和 a_j 分别为 i 级和 j 级粒子的半径，从式(4-6)得 $D=kT/6\pi\eta a$，在一定条件下，$Da=$常数，所以

$$D_1a_1=a_iD_i=a_jD_j$$

故

$$R_{ij}D_{ij}=(D_i+D_j)(a_i+a_j)=D_1a_1\left(2+\frac{a_i}{a_j}+\frac{a_j}{a_i}\right)$$

因为粒子半径相差不大，所以

$$a_i/a_j+a_j/a_i=2$$

因此 $$R_{ij}D_{ij}=4a_1D_1=2RD_1$$

$$\frac{dn_k}{dt}=4\pi D_1R\left(\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=k-1}^{1}n_in_j-2n_k\sum_{i=1}^{\infty}n_i\right)$$

(5-21a)

如果考虑全部粒子的变化，则

$$\frac{d\left(\sum\limits_{k=1}^{\infty}n_k\right)}{dt}=4\pi D_1R\left(\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}n_in_j-2\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}n_in_k\right)$$

$$=4\pi D_1R\left(-\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}n_in_j\right)$$

$$=-4\pi D_1R\left(\sum_{k=1}^{\infty}n_k\right)^2$$

(5-21b)

积分式(5-21b)，得

$$\sum_{k=1}^{\infty}n_k=\frac{n_0}{1+4\pi RD_1n_0t}=\frac{n_0}{1+(t/\tau)} \tag{5-22}$$

$\sum\limits_{k=1}^{\infty}n_k$ 代表总的粒子，它随时间增长而逐渐减少，如图 5-10 中曲线所示。根据式(5-21a)和(5-21b)及(5-22)可以计算出各级粒子数目随时间变化的关系式。

要求出一级粒子的数目与时间的关系时，由式(5-21a)得

$$\frac{dn_1}{dt}=-2\times4\pi D_1R_1n_1\left(\sum_{k=1}^{\infty}n_k\right) \tag{5-23a}$$

在 $t=0$ 时的粒子数为 n_0，经过 t 时间后，溶液中有 n_1 个粒子，积分式(5-23a)得

$$n_1=\frac{n_0}{[1+(t/\tau)]^2} \tag{5-23}$$

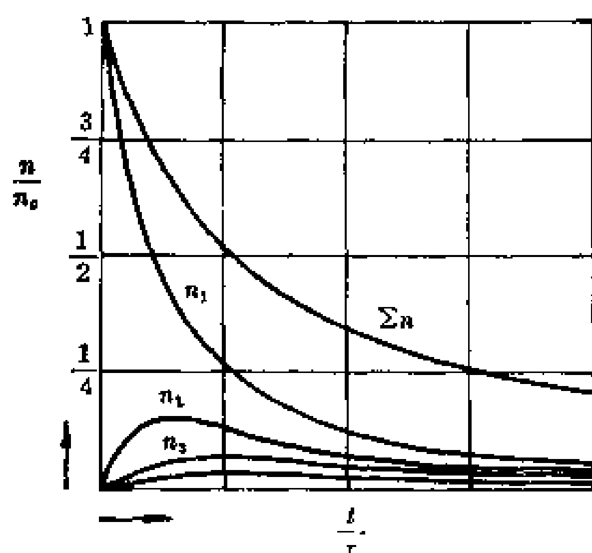


图 5-10　凝结时粒子数变化

如求二级粒子数目，则式(5-21a)变为

$$\frac{dn_2}{dt}=4\pi DR\left(\sum^{i=1}\sum^{j=1} n_i n_j\right)-4\pi DR\left(2n_2\sum_{i=1}^{\infty} n_i\right)$$

$$\frac{dn_2}{dt}=4\pi DRn_1^2-4\pi DR\cdot 2n_2\left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i\right) \tag{5-24a}$$

将式(5-22)及式(5-23)代入式(5-24a)，得

$$\frac{dn_2}{dt}+4\pi DR\cdot 2n_2\left(\frac{n_0}{1+(t/\tau)}\right)=4\pi DR\frac{n_0^2}{[1+(t/\tau)]^4}$$

解此微分方程式得

$$n_2=\frac{n_0(t/\tau)}{[1+(t/\tau)]^3} \tag{5-24}$$

用同样的方法可以求得各种粒子级数的关系式

$$n_3=\frac{n_0(t/\tau)^2}{[1+(t/\tau)]^4}$$

$$\vdots$$

$$n_k=\frac{n_0(t/\tau)^{k-1}}{[1+(t/\tau)]^{k+1}}$$

画出快速聚沉时各级粒子数与时间的曲线，如图 5-10 所示。

Smoluchowski 对于快速聚沉的数字处理，综合起来有如下规定：(1) 粒子的聚沉过程是以二分子反应的方式进行。(2) 聚沉时间 τ 与粒子浓度 n_0 成反比。(3) 快速聚沉与电解质浓度无关。因为快速聚沉粒子间所有斥力都予忽略。(4) 较快的聚沉也可以说成是粒子间的远距离吸引力，但粒子要真正相互接触才有聚沉作用，所以上述各种处理方式及聚沉时间的表示，都是合理的。

表 5-2　快速聚沉的实例

(I) 金溶胶(a=5.12Å)

时　　间	金溶胶粒子数×10^{-8}		聚沉时间 τ
(s)	观　　察	计算(τ=79)	(s)
0	20.20	20.20	—
30	14.70	14.40	80
60	10.80	11.19	69
120	8.25	7.74	83
240	4.89	4.78	76
480	3.03	2.71	85
			平均 79

(II) 高岭土悬浮体

时　　间	上的粒子数×10^{-8}		聚沉时间 τ
(s)	观　　察	计算(τ−330)	(s)
0	5.0	5.0	—
105	3.90	3.80	372
180	3.18	3.23	314
255	2.92	2.82	358
335	2.52	2.46	335
420	2.00	2.20	280
510	1.92	1.96	318
600	1.75	1.77	323
1020	1.54	1.22	(452)
2340	1.15	0.62	(699)

为验证 Smoluchowski 的处理是否正确。对一定浓度的金溶胶，利用超显微镜(或光散射仪)测定一定时间内的粒子数目和聚沉时间，结果如表 5-2(I) 所示，它表明从理论计算得到粒子数目，与直接目测得到粒子数目十分相似。比较粗的高岭土悬浮体的粒子数目也是吻合的，如表 5-2(II)所示。而且聚沉时间 τ 接近于常数，这表明实验结果与上述聚沉机理设想相符。

§5-4 缓慢聚沉动力学

与电解质的浓度和性质有关的聚沉称为缓慢聚沉，因为在不含电解质或电解质浓度很低的溶胶内，溶胶粒子间有排斥力，足以阻止粒子间自动聚集。这种斥力是由溶胶周围的离子氛引起的，而且 ζ 电位将决定排斥力的大小。以相斥势垒高低来代表 ζ 电位，只有动能大于势垒的粒子才能越过势垒，产生相互聚集，所以对描述快速聚沉的式(5-17a)应加以修正

$$J=-(4\pi r^2)D\frac{dn}{dr}+\text{阻力因子} \tag{5-25}$$

阻力因子是指阻止粒子穿过半径为 r 的球面的因素，若相斥位能为 V_R，则斥力等于$\frac{dV_R}{dr}$，斥力除以阻力系数即等于运动速度，所以$\left(\frac{dV_R}{dr}\cdot\frac{1}{f}\right)$代表某粒子撞在某粒子周围的势垒上所产生的方向相反的弹性碰撞速度，若距离中心离子为 r 处的粒子浓度为 n。因为是一球面 $4\pi r^2$，所以阻力因子为$\frac{4\pi r^2 n}{f}\cdot\frac{dV_R}{dr}$。阻力因子的物理意义是：与式(5-25)中第一项的相反方向粒子流，所以它们的符号相反。但是这里讨论的是以某个粒子为中心，$\frac{dn}{dr}$是正值，$\frac{dV_R}{dr}$是负值，因此不同符号正好相消，所以式(5-25)为

$$J=-4\pi r^2\left(D\frac{dn}{d\tau}+\frac{n}{f}\cdot\frac{dV_R}{dr}\right) \tag{5-25a}$$

假设粒子是球形的，将式(4-7)代入得

$$J=-4\pi r^2\left(D\frac{dn}{dr}+\frac{nD}{kT}\cdot\frac{dV_R}{dr}\right) \tag{5-26}$$

若中心粒子也在运动，就要将 D 改成 $2D$，上式就变成

$$J'=-8\pi r^2D\left(\frac{dn}{dr}+\frac{n}{kT}\frac{dV_R}{dr}\right) \tag{5-27}$$

即

$$\frac{dn}{dr}+\frac{n}{kT}\frac{dV_R}{dr}=-\frac{J'}{8\pi r^2D}$$

解此微分方程式，得

$$n\exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)=-\int\exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\frac{J'}{8\pi r^2D}dr+\text{常数} \tag{5-28}$$

当 $r=\infty$ 时，$n=n_0$，$V_R=0$，由式(5-28)可求得

$$n_0=-\left[\int\exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\frac{J'}{8\pi r^2D}dr\right]_{r=\infty}+\text{常数} \tag{5-28a}$$

当 $r=2a$ 时，$n=0$，同样可得

$$0=-\left[\int\exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\frac{J'}{8\pi r^2D}dr\right]_{r=0}+\text{常数} \tag{5-28b}$$

将式(5-28a)代入式(5-28b)，得

$$n_0=-\frac{J'}{8\pi r^2D}\int_{2a}^{\infty}\exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)dr \tag{5-29}$$

这里的粒子消失仍用双分子反应的动力学方法处理。两粒子相接触的最短距离为 $2a$，所以 V_R 最低处不应为 $-\infty$。在这里的粒子消失速度应等于 $J'n_0$，由式(5-29)得

$$\frac{dn}{dt}=J'n_0=\frac{-8\pi Dn_0^2}{\displaystyle\int_{2a}^{\infty}\exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\cdot r^{-2}dr}=-k_s\cdot n_0^2 \tag{5-30}$$

式中

$$k_s = \frac{8\pi D}{\int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right) r^{-2} dr}$$

(5-31)

此k_s称为缓慢聚沉的速度常数。令k_r为快速聚沉的速度常数，从式(5-18d)得

$$k_r = 8\pi D_1 R = 16\pi D_1 a$$

两者之间关系为

$$k_r = k_s \cdot W \tag{5-32}$$

式中W称为稳定率(stability ratio)，它具有势垒的物理意义。所以用位能V来代表相斥位能V_R更恰当，所以从式(5-31)得

$$W = 2a\int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{kT}\right) r^{-2} dr \tag{5-33}$$

W是一个很重要的函数，它代表溶胶体系稳定性能。当$W=1$时，从式(5-32)知，缓慢聚沉就是快速聚沉。而V是电解质浓度的函数，利用溶胶的电性质及$D.L.V.O.$理论，作某些近似处理后，即得

$$\lg W = -K_1 \lg c + K_2 \tag{5-34}$$

式中c是电解质浓度(mmol·L^{-1})。对于某种溶胶体系，在一定温度下，K_1和K_2是常数。若介质是水，在25°C时的常数为

$$K_1 = 2.06 \times 10^9 (a\gamma^2/z^2) \tag{5-35}$$

W的物理意义比较明确，是快速聚沉与缓慢聚沉之比，也是代表相互排斥的位能函数。

式(5-34)的推导比较复杂，作某些近似处理。若V_m代表位能最高点的势垒，产生缓慢聚沉的粒子动能应稍大于V_m。粒子为球形，两粒子间的球面距为H，故$r=2a+H$，令$u=H/a$，在式(5-33)中代入u，得

$$W = 2\int_0^{\infty} \exp(V/kT) \frac{du}{(u+2)^2} \tag{5-36}$$

两粒子间的最短距离是在势垒附近，球面间最短距离为 H_0，令 $u_m=H_0/a$，因为 u 是 V 的函数，可用 Taylor 级数展开，即

$$V=V_m+\frac{V'_m}{1!}(\Delta u)+\frac{V''_m}{2!}(\Delta u)^2+\cdots$$

因为在势垒这一点上，$V'_m=0$，同时 $u-u_m=\Delta u$，$\Delta u\ll 1$，所以上述级数只取三项已够，代入式(5-36)，得

$$W=\frac{2\exp(V_m/kT)}{(u_m+2)^2}\int_{-um}^{\infty}\exp\left[\frac{V''_m(\Delta u)^2}{2kT}\right]du$$

令 $P=(-V''_m/2kT)^{1/2}$

$$W=\frac{2\exp(V_m/kT)}{(u_m+2)^2}\int_{-um}^{\infty}\exp[-P^2(\Delta u)^2]d(\Delta u)$$

由势能曲线来看，积分的下限取 $-\infty$ 与 $-u_m$ 无区别，所以上式变成

$$W=\frac{2\exp(V_m/kT)}{(u_m+2)^2}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-P^2(\Delta u)^2]d(P\Delta u)$$

$$=\frac{2\exp(V_m/kT)\sqrt{\pi}}{P(u_m+2)^2} \tag{5-37}$$

溶胶之间斥力势垒与电解质浓度 c 有关，若某溶胶在一定温度下，由式(5-13a)得

$$V=K\exp(-\kappa H)-\frac{A}{12}\ \frac{a}{H}$$

令 $\tau=\kappa a$，$u=H/a$，则

$$V=K\exp(-\tau u)-\frac{A}{12u}$$

在势垒 V_m 这点的距离为 u_m，所以上式可表示为

$$V_m=K\exp(-\tau u_m)-\frac{A}{12u_m} \tag{5-37a}$$

在势垒上，$V'_m=0$，上式为

$$V'_m=K\tau\exp(-\tau u_m)+\frac{A}{12u_m^2}=0 \tag{5-37b}$$

将上式代入(5-37a)式，得

$$V_m=\frac{A}{12u_m}\left(\frac{1}{\tau u_m}-1\right) \tag{5-37c}$$

将(5-37b)式微分，得

$$\frac{du_m}{d\tau}=-\frac{u_m(1-\tau u_m)}{\tau(2-\tau u_m)}$$

在 $\tau u_m=1$ 时，上式为零。只有当 $V_m=0$ 时，才能进行聚沉，所以要(5-37c)式满足此条件，令 $\tau u_m\simeq 1$，于是

$$\frac{1}{\tau u_m}-1=-\ln(\tau u_m)$$

因此式(5-37c)改写为

$$V_m=-\frac{A}{12u_m}\ln(\tau u_m) \tag{5-37d}$$

将式(5-37)两边取对数

$$\lg W=\frac{V_m}{kT}+\lg 2\sqrt{\pi}-\lg P(u_m+2)^2$$

再对 V_m 作两次微分，代入 P，将式(5-37d)及 P 代入上式，因为 $\tau=\kappa a$，将式(4-54)的 κ 也代入得

$$\begin{aligned}\lg W=&-\left(\frac{A}{24u_m kT}\right)\lg c-\left(\frac{A}{24u_m kT}\right)\lg\left(\frac{2n_0 z^2e^2a^2}{\varepsilon kT}\right)\\&+\left(\frac{3}{2}-\frac{A}{12u_m kT}\right)\lg u_m+\frac{1}{2}\lg\frac{96\pi kT}{A}\\&-\frac{1}{2}\lg(2-\tau u_m)(u_m+2)^4\end{aligned} \tag{5-38}$$

式中 c 是电解质浓度，因为 u_m 和 $(2-\tau u_m)$ 的变化与 c 的变化相比要小得多，所以式(5-38)内除第一项外、其他各项都可以近似地作常数处理。故得式(5-34)。

任何溶胶的聚沉都可以用双分子反应来处理，从式(5-18)，可得

$$\frac{1}{n}-\frac{1}{n_0}=kt \tag{5-39}$$

n_0 是原始溶胶的粒子数，经过 t 时间后的粒子数是 n，只要随时记录粒子数n，从式(5-39)就可以求得聚沉速度常数 k。

测定粒子数目的实验，可以用超显微镜方法，通过计数器或摄影的结果，就得粒子数目。如果溶胶是快速聚沉，速度常数 k 不随溶胶中电解质浓度 c 而改变，所以$W=1$，即 $\lg W=0$。如果是缓慢聚沉，粒子间存在着相互排斥的位能 V_R、所以聚沉常数 k 与电解质浓度 c 有关。不同浓度的电解质就有不同的速度常数。根据

W的定义，及式(5-34)，就可得到不同浓度的W，用 $\lg W$与 $\lg c$ 作图，如图 5-11 所示，其斜率为 K_1。图 5-11 是用已制备好的五种不同半径的均分散碘化银溶胶，用三种电解质在不同浓度下测得它们的聚沉速度。在 $\lg W=0$ 的这一电解质浓度，称为临界聚沉浓度，表示从缓慢聚沉转向快速聚沉的转折浓度。总之，图 5-11 的实验结果说明了以下几个方面的事实。

1. $\lg c$ 与$\lg W$是很好的线性关系，这表明式(5-38)的推导和假设是符合实际的。对缓慢聚沉和快速聚沉的机理设想也是可信的。

2. 在 $W=1$ 时的电解质浓度为临界聚沉浓度，实验表明它与阳离子的价数有关，对一价、二价、三价的阳离子，其临界聚沉浓度分别是：0.199、2.82×10^{-3}、1.3×10^{-4}($\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$)。比例关系是 1428:20:1。这个比例系数与 Schulze-Hardy 规则的比例相符，这里也证实了 D. L. V. O. 理论的正确。

3. 图 5-11 表明，缓慢聚沉均在 $\lg W<4$，即 $W<10^4$ 的情况下进行。通过计算，对于一般典型溶胶 $V_m\simeq15kT$，即势垒为 $5kT$，因此要得到一个比较稳定的胶体，其粒子之间势垒至少为

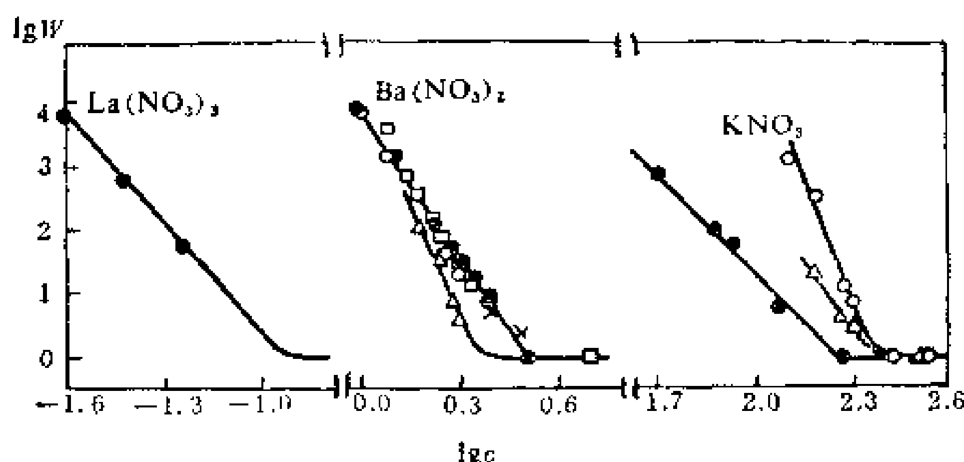


图 5-11 不同电解质对五种不同大小的碘化银溶胶的聚沉。
不同溶胶的平均半径长：●—520Å；▲—650 Å；
∘—225Å；△—1580Å；□—330Å

$15kT$,否则无法抵消粒子的热运动碰撞。

4. 从图中所得的直线斜率 K_1,通过式(5-35)可计算得到代表溶胶性质的重要数据,从 γ_0 再计算得到的 ψ_0,是在12到53 mV之间,Hamaker常数 A 是0.2到 10×10^{-20} J之间,这些数值与用其他实验所得结果相比,略低一些。

大小不同的粒子溶胶的直线斜率 K_1 并不相同,因为在聚沉过程中溶胶粒子不可能以相同方式聚集、沉淀。而且溶胶粒子分布也十分复杂,存在着不同大小的聚集体,与理想模型总是存在着某些差异。

§5-5 高分子化合物的絮凝作用

早就发现,在溶胶或悬浮体内加入极少量的可溶性高分子化合物,可导致溶胶迅速沉淀,沉淀呈疏松的棉絮状,这类沉淀称为絮凝物,这种现象称为絮凝作用。能产生絮凝作用的高分子化合物称为絮凝剂。天然的高分子絮凝剂有明胶、淀粉和改性多醣等。50年代以前对高分子化合物的絮凝作用认识是不清楚的,那时曾称为敏化作用,到了60年代以后,由于高分子溶液理论取得很大进展,人工合成的高分子絮凝剂大量问世,才对高分子的絮凝作用有了初步认识。

高分子的絮凝作用与电解质的聚沉作用完全不同,由电解质所引起的聚沉过程比较缓慢,所得到的沉淀颗粒紧密、体积小,这是由于电解质压缩了溶胶粒子的扩散双电层所引起的。按现代观点看,高分子的絮凝作用是由于吸附了溶胶粒子以后,高分子化合物本身的链段旋转和运动,相当于本身的"痉挛"作用,将固体粒子聚集在一起而产生沉淀。因为高分子化合物在粒子间起着一种架桥的作用,所以称它为"桥联作用"。

D.L.V.O. 理论对电解质的聚沉作用的描述比较完善。但

是目前对桥联作用的机理只能作定性说明。可是，絮凝作用比聚沉作用有更大的实用价值。因为絮凝作用具有迅速、彻底、沉淀疏松、过滤快、絮凝剂用量少(有的体系仅几个 ppm)等优点，特别对于颗粒较大的悬浮体尤为有效。这对于污水处理、钻井泥浆、选择性选矿、以及化工生产流程的沉淀、过滤、洗涤等操作都有极重要的作用。

高分子化合物的絮凝作用有以下几个特点。

1. 起絮凝剂作用的高分子化合物一般要具有链状结构，凡是分子构形是交联的，或者支链结构的，其絮凝效果就差，甚至没有絮凝能力。

2. 任何絮凝剂的加入量都有一最佳量，此时的絮凝效果最好，超过此值絮凝效果就下降，若超出很多，反而起了保护作用。如果用絮凝物的沉降速度表示絮凝效果，将沉降速度与絮凝剂的加入量作图，如图 5-12 所示，絮凝剂浓度为 0.3 $lb\cdot t^{-1}$ 左右沉降最快。

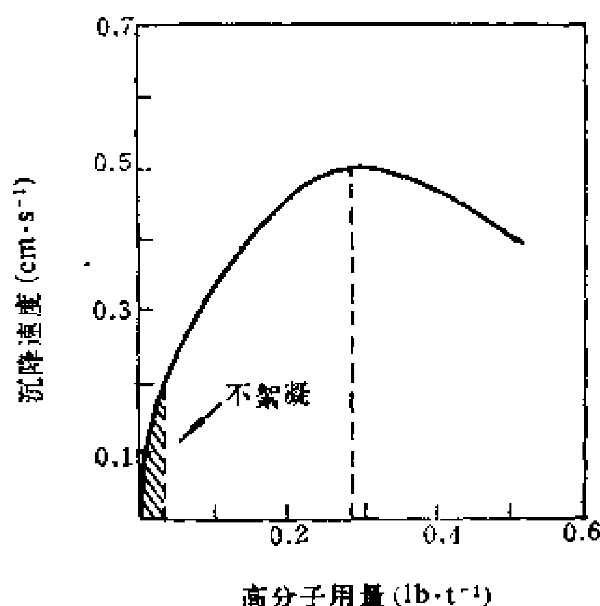


图 5-12　用聚丙烯酰胺絮凝 3～5 月硅胶悬浮体

据研究分析，最佳值大约为固体粒子表面吸附高分子化合物达到饱和时的一半吸附量。因为这时高分子在固体粒子上架桥的机遇最大。所以高分子化合物的最佳絮凝浓度与固体粒子含量有关。La Mer 曾研究聚丙烯酰胺对硅胶的絮凝，最佳浓度与固体含量有如下关系式

$$c_M = (1 + bkW)^2 \cdot b^{-1}$$

$$c_M = \frac{1}{b} + 2kW + bk^2W^2 \qquad (5\text{-}40)$$

式中W是分散粒子的重量百分比浓度，c_M是絮凝剂的最佳百分浓度，k是与粒子细度有关的常数，b相当于 Langmuir 吸附的吸附常数。高分子化合物在固体粒子表面上的吸附，通常b比较大，k比较小。所以 $c_M \simeq 2kW$。最佳絮凝浓度c_M与固体粒子的重量百分浓度成线性关系。

3. 高分子化合物的分子量影响絮凝是明显的，高分子的分子量越大则架桥能力越强，絮凝效率也越高，如图 5-13 所示。高分子化合物的分子量与其最佳絮凝浓度呈直线关系。一般说来具

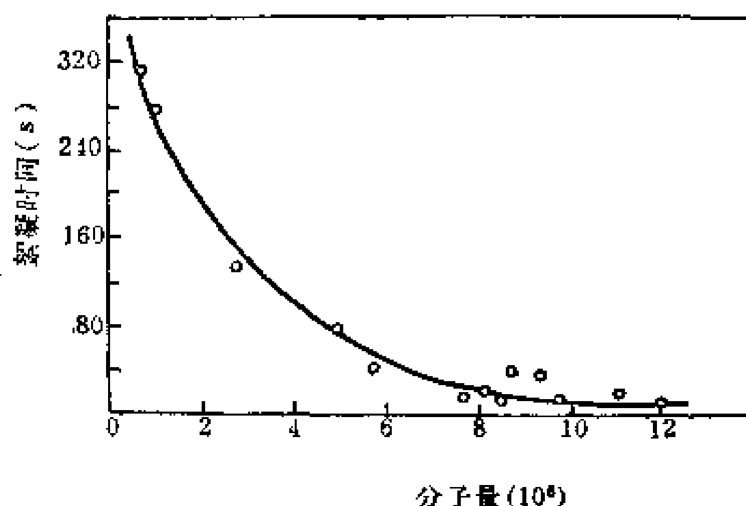


图 5-13　2 ml 0.025%的不同分子量的聚苯乙烯磺酸钠加到 100 ml 10% 的蒙脱上悬浮体内分子量与絮凝时间的关系

有絮凝能力的高分子的分子量至少在 10^6 左右，但是分子量不能无限大，过高的分子量不仅溶解困难，大分子运动弛缓，而且吸附的固体粒子空间距离太远，不易聚集，达不到絮凝效果。

4. 高分子化合物的基团性质与絮凝有关，有良好絮凝作用的高分子化合物至少应具备有能吸附于固体表面的基团，同时这种基团还能溶解于水中，所以基团的性质对絮凝效果有十分重要的影响。常见的基团有：—COONa、—$CONH_2$、—OH、—SO_3Na 等。这些极性基团的特点是亲水性很强，在固体表面上能吸附。产生吸附的原因，最初认为是高分子电解质的大离子与胶体所带电荷相反的关系。但后来发现并不限于具有与胶体粒子电荷相反的高分子电解质。一些非离子型的高聚物，例如聚乙烯醇、聚氧乙烯等。甚至一些带负电荷的大分子，例如阿拉伯胶、淀粉等。对于带负电荷的溶胶，也有絮凝作用。因此，静电吸引决非是吸附的唯一因素。现在公认产生吸附的力，应当包括氢键力和范德华引力，其实并非所有固体表面上都能吸附这些基团，吸附力的大小常取决于溶液和固体表面性质。所以在絮凝过程中，常通过调节 pH，外加高价离子、有机大离子以及表面活性剂等。使高分子化合物在某些固体表面上有选择性吸附，而在另外的一些固体表面上不吸附。这样可以在混合的悬浮体内产生选择性絮凝，为分离、提纯、选矿等提供了方便。

5. 絮凝过程是否迅速彻底取决于絮凝物的大小和结构，絮凝物的性能与絮凝剂的混合条件、搅拌的速度和强度所决定，甚至容器的形状、絮凝剂浓度、加入药剂的速度等都有影响。由于因素复杂，很难用数学关系式来表达。一般要求混合均匀、搅拌缓慢、絮凝剂浓度要低、投药速度宜慢为好。如果搅拌剧烈有可能把絮凝物打散，又成稳定溶胶。

从微观动力学来讨论上述絮凝过程，若固体粒子表面上被高

分子吸附所覆盖的分数是θ，没有被吸附的空白表面分数是$1-\theta$。假定胶体粒子在絮凝过程中的减少速度也类似双分子反应，那么在溶胶内粒子减少速度为

$$-\frac{dn}{dt}=k_1n\theta\cdot n(1-\theta)=k_1n^2\theta(1-\theta) \qquad (5\text{-}41a)$$

式中n是单位体积内粒子数，$n\theta$表示已被高分子在表面上覆盖部分，要产生絮凝作用要求在固体表面上的高分子要与另外粒子固体表面的空白部位联结，才能产生桥联作用，因此粒子消失速度正比于$n\theta\cdot n(1-\theta)$。

若胶体粒子达到某一聚集度时，絮凝物就有一定大小，假设絮凝物是球形，它的半径为a，那么从絮凝物中脱离出来的生成初级粒子的速度即解絮凝的速度，为

$$\frac{dn}{dt}=k'_2a \qquad (5\text{-}41b)$$

此式的条件是

(1) 若不吸附高分子（$\theta=0$），絮凝物将自行裂解，即$\frac{dn}{dt}\rightarrow\infty$。

(2) 若粒子完全为高分子覆盖($\theta=1$)，高分子无法架桥，所以$\frac{dn}{dt}\rightarrow\infty$，絮凝物也可以自行崩溃。

(3) 若粒子表面有一半为高分子覆盖，这样最易架桥，絮凝物最稳定。若此时絮凝物的半径为a、$\theta=0.5$，$\frac{dn}{dt}$最小。

要满足以上条件，k'_2与θ的关系只可能是

$$k'_2=k_2[\theta(1-\theta)]^{-1}$$

故

$$\frac{dn}{dt}=\frac{k_2a}{\theta(1-\theta)}$$

絮凝作用最佳状态应当是絮凝物稳定，生成絮凝物的速度与解离絮凝物的速度相等，即 $\frac{dn}{dt}=-\frac{dn}{dt}$，所以

$$k_1 n^2\theta(1-\theta)=\frac{k_2 a}{\theta(1-\theta)}$$

絮凝物的半径是

$$a=\frac{k_1}{k_2}\cdot n^2\theta^2(1-\theta)^2=Kn^2\theta^2(1-\theta)^2 \tag{5-41}$$

絮凝物的半径愈大，则絮凝也越彻底、完全。只有当 $\theta=0.5$ 时，在式(5-41)中的 a 才是最大。所以高分子覆盖固体粒子表面达 $\theta=0.5$ 时，是絮凝最佳条件。

絮凝物的沉降不同于一般溶胶或悬浮体粒子的沉降。它是由粒子构成网形结构，中间还夹杂着分散相，所以是呈疏松的团状物下沉。这种沉降过程不能用 Stokes 公式来描述。因为没有个别粒子的沉降，看到的只是絮凝物界面的移动，界面移动的沉降过程则有下列简单经验公式

$$\frac{t}{h_0-h}=\alpha+\beta t \tag{5-42}$$

式(5-42)也可以从数学推导得到[注]。式中 h_0 是沉降面的最初高度，经过时间 t 后，沉降面的高度为 h，α 和 β 是与时间无关的常数。若以 $\frac{t}{h_0-h}$ 对 t 作图，得一直线，从它的截距和斜率可以求得 α 和 β 两常数值。

若在开始时絮凝面沉降速度为 v_0，絮凝物的最后沉降体积的高度为 h_f，经验常数 α 和 β 的物理意义是

$$\alpha=\frac{1}{v_0}$$

〔注〕 R. H. Smellie, V. K. La Mer, *J. Colloid Sci.*, 11(1956)720.

$$\beta=\frac{1}{(h_0-h_f)}$$

式(5-42)是经验公式,仅适用于二种情况即

(1) 固体粒子含量要相当高。

(2) 絮凝作用要进行得又快又完全。

近年来,高分子絮凝剂发展得十分迅速,按其结构可分为四类。

(1) 非离子型:聚丙烯酰胺、聚氧乙烯以及淀粉等。

(2) 阴离子型:水解聚丙烯酰胺,聚丙烯酸钠等。

(3) 阳离子型:聚胺、聚苯乙烯三甲基氯化铵等。

(4) 两性型:动物胶、蛋白质等。

在许多絮凝剂中用得最多的是聚丙烯酰胺类,约占全部絮凝剂用量的70%以上。聚丙烯酰胺的类型较多,不仅有不同分子量的聚丙烯酰胺,而且它的 $-CONH_2$ 基团可以水解为 $-COONa$ 基团。在全部基团内羧酸钠基团所含的百分数称为水解度,它代表在聚丙烯酰胺分子内阴离子基团的百分含量。

§5-6 高分子化合物的稳定作用

在溶胶中加入一定量的高分子化合物或缔合胶体,能显著提高溶胶对电解质的稳定性,这种现象称为保护作用,近年来又称之为空间稳定性(steric stability)。人们对高分子的稳定性认识已有悠久历史,例如:制造墨汁时就是利用动物胶使碳黑稳定地悬浮在水中。古埃及壁画上的颜色也是用酪素来使之稳定的。产生稳定作用的原因是高分子化合物吸附在溶胶粒子的表面上,形成一层高分子保护膜,包围了胶体粒子,把亲液性基团伸向水中,并具有一定厚度,所以当胶体质点在相互接近时的吸引力就大为削弱,而且有了这一层粘稠的高分子膜,还会增加相互排斥力,因

此增加了胶体的稳定性。

关于高分子化合物对溶胶的稳定性作用，大致有以下规律：

1. 具有最少量的能盖住溶胶粒子固体表面的高分子化合物才有稳定作用。显然溶胶粒子的固体含量越多，比表面越高，所需要的高分子化合物的量也相应增加。但是一旦在胶粒表面上形成了一个高分子薄层以后，过多的高分子化合物也不能增加它的稳定性。可以用明胶加入溴化银溶胶中的例子来说明，如图 5-14所示。若在 0.0008 $mol \cdot L^{-1}$ AgBr溶胶中加入明胶，再用 0.1$mol \cdot L^{-1}$

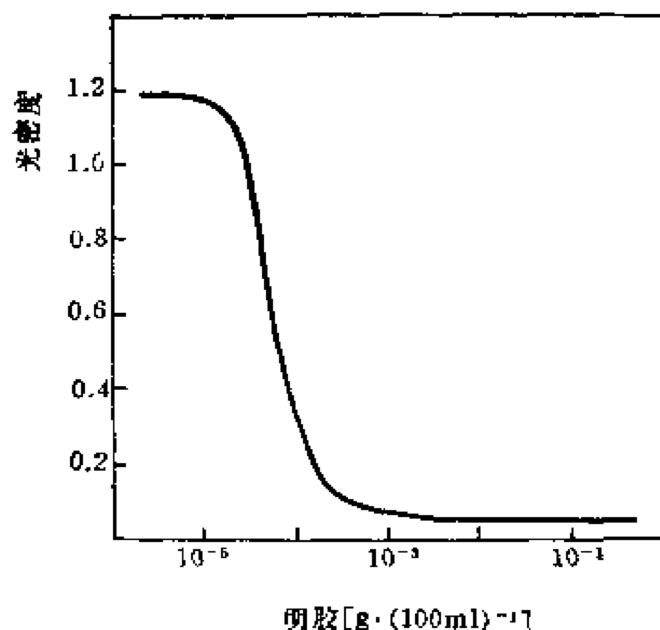


图 5-14　0.0008 $mol \cdot L^{-1}$ AgBr 用 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ KNO_3 聚沉

KNO_3 来聚沉溶胶，用光密度来代表溶胶稳定性，可见明胶用量在 $10^{-3}g \cdot (100\ ml)^{-1}$ 浓度能使溶胶稳定，再多加明胶也并不能增加溶胶的稳定性。

2. 溶胶被保护以后，它的一些物理化学性质，例如：电泳、对电解质的敏感性等，会产生显著的变化。这时体系的物理化学性质与所加入的高分子物质性质相近。例如未经保护的溴化银溶胶，它的电泳速度是溶液中 Ag^+ 浓度的函数，加入 0.1% 明胶以后，

电泳速度与 Ag^+ 浓度无关，而是与 pH 有关，这显然是明胶的性质。

3. 因为高分子在溶胶表面上吸附要有一定时间，所以加的方法和混合次序对溶胶稳定性有影响。例如先把明胶加到 $Fe(OH)_3$ 溶胶内再加 NH_4OH，不会有聚沉现象。如果将 NH_4OH 先加到明胶溶液内，再将明胶加到 $Fe(OH)_3$ 溶胶内，则立即发生聚沉，这说明明胶在 $Fe(OH)_3$ 溶胶粒子上的吸附需要一定时间。

4. 为衡量各种高分子化合物对溶胶的稳定能力，Zsigmondy 提出"金数"法，他规定了为保护 10 ml 的 0.0006% 金溶胶，在加入 1 ml 10% 的 NaCl 溶液后，要求在 18 小时内不聚沉所需要的高分子化合物最少毫克数，聚沉是指金溶胶由红变蓝。以后又有人提出"红数"法，就是 100 ml 0.001% 的刚果红溶胶。在 0.16 mol KCl 作用下，十分钟内仍不变色所需要的高分子化合物的最少毫克数。表 5-3 中列出几种常用天然高分子化合物的保护作用。

表 5-3　天然高分子化合物的保护作用

名　　称	金　数 (mg)	红　数 (mg)
明　胶	0.0018	2.500
酪蛋白钠	0.010	0.400
血红蛋白	0.05	0.800
蛋　白	0.15	2.000
淀　粉	25.00	20.000
皂　素	15.00	—

表中数据说明"金数"和"红数"仅有相对意义，例如明胶对金溶胶的稳定能力最好，但在"红数"中却属于较差的一种。显然高分子的稳定性能，常因溶胶的性质而异。所以金数一词没有实际价值，可是高分子化合物的保护名称却一直沿用至今。

近年来人们发现高分子化合物对溶胶不仅是能对抗电解质的

聚沉，在其他性能上也有很显著的变化，例如溶胶可以在长时间内保持粒子大小不变的抗老化性，在很宽的温度范围内保持恒定不聚沉的抗温性。这时溶胶已失去某些原有的憎液溶胶特征，如溶胶沉淀后并能自动再散开，又形成溶胶而无需对体系作功。所以这些性质的突变已不能用“保护”一词来概括了，人们认为应当用提高溶胶的空间稳定性的概念比较合适，表示不单限于对电解质的对抗。

Napper 等人对于高分子的稳定作用试图从热力学角度进行讨论。当高分子覆盖了溶胶粒子以后，由于布朗运动，粒子间产生了碰撞。这种碰撞有两种结果：一种是斥力大于引力，溶胶仍保持原状。另一种是引力大于斥力，引起絮凝沉淀。这两种情况可以用热力学中的 Gibbs 函数来描述。第一种情况 $\Delta G_R>0$，表示体系稳定；第二种情况 $\Delta G_R<0$，表示体系不稳定。胶体粒子吸附高分子以后，希望体系稳定，就要求 $\Delta G_R>0$。已知

$$\Delta G_R=\Delta H_R-T\Delta S_R$$

所以 ΔG_R 决定于 ΔS_R 和 ΔH_R，要满足 $\Delta G_R>0$，有三种方式，如表 5-4 所示。

表 5-4 胶体的稳定方式

号	ΔH_R	ΔS_R	$\Delta H_R/T\Delta S_R$	ΔG_R	稳定方式
1	−	−	<1	+	熵
2	+	+	>1	+	焓
3	+	−	≷1	+	焓-熵结合

第一种情况，ΔS_R 和 ΔH_R 都是负值，但是 ΔS_R 对 ΔG_R 的贡献超过了 ΔH_R，对体系起稳定作用的是熵，我们称之为熵稳定性。而第二种情况两者都是正的，是焓提供了体系的稳定作用，故称之为焓稳定性。第三种则两者对体系的稳定性均有贡献，我们称之

为焓-熵结合型稳定性。

一个体系属于何种稳定性可以通过对温度的依赖性进行区别，例如升高温度时，体系趋于稳定的属于熵稳定体系；而由焓稳定的体系恰好相反，降低温度则体系趋于稳定。如用聚氧乙烯类的高分子来稳定的胶体就属于焓稳定体系。至于焓熵结合型的体系其稳定性与温度无关。但是在用温度来判别体系稳定性类型时，也必须要考虑到 ΔS_R 和 ΔH_R 也是温度的函数。

熵稳定的物理意义可以用类似于压缩气体的方式来描述。两个溶胶粒子相互接近时，就会压缩吸附层内的高分子，被压缩的高分子的构形熵减少，这是一个不能自发进行的过程。同时，被压缩的链节相似于被压缩气体分子，要对另一胶粒作膨胀功，这是一个热力学自发过程，从而稳定了胶体粒子。焓的稳定性以聚氧乙烯链为例，溶胶粒子外层是聚氧乙烯链节，与水分子发生缔合作用，水分子以氢键固定在氧乙烯链上。当固体粒子相互接近时，表面上氧乙烯链会相互穿插，由于链段接触使部分水分子从链上落下来。据计算每个水分子需要 $0.5kT$ 的能量才能从氧乙烯链上落下来变成自由状态的水分子，这就需要从环境吸收能量。同时释放出来的水分子要比固定状态的水分子自由度大，显然不是一个自发过程，因此可使溶胶稳定。

§ 5-7 HVO理论的简介[注]

七十年代以来，Hesselink 等人，用热力学、统计力学方法研究高分子溶液的分子形态，用于阐明高分子对溶胶的稳定作用，取得较好的结果，这就是 HVO 理论。在此仅作一般性介绍。

吸附在固体表面上的高分子形态有三种：卧式(train)、环式

〔注〕 Hesselink, Vrij, Overbeek, *J. Phys. Chem.*, 75(1971)65; *J. Phys. Chem.*, 75(1971)2094.

(loop)和尾式(tail)。卧式是全部分子的链节都躺在固体的表面上，环式是分子两端都吸附于固体表面，尾式则仅有一端吸附于固体表面。所以在固体表面上的高分子并不是呈简单的紧密整齐排列的单分子吸附层，而是具有一定的分布形式，通常是用链节密度描述。用统计方法可以得到各种形态的高分子链节密度分布。如果固体粒子是六方晶格，现在只考虑一个方向上的链节分布，如高分子呈尾式吸附，则在 x 方向上，第 k 个链节，相距固体表面距离为 x，出现的机率为 $P_1(i, k, x)$。i 为链节长度为 l 的链节数。按正则分布为

$$\int_0^{\infty} P_1(i, k, x)\, dx = 1$$

令 $\rho_1(x)$ 为固体表面上垂直距离的链节密度分布，经计算得

$$\rho_1(x) = 6(il^2)^{-1}\int_x^{2x} \exp(-3t^2/2il^2)\, dt \qquad (5\text{-}43a)$$

式中 t 是 x 的函数。对于环式的无序高分子链节密度分布为

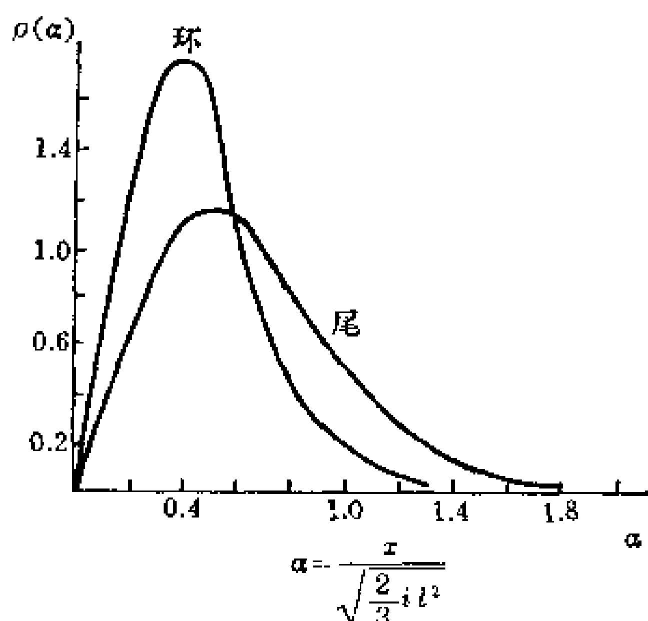
$$\rho_2(x) = 12x(il^2)^{-1}\exp(-6x^2/il^2) \qquad (5\text{-}43b)$$

若将这两种密度分布与距离作图，得图 5-15，可见尾式分布较远，环式比较集中。当两个固体平面靠近时，这种分布曲线会向固体表面压缩，它的最可几分布 $\rho(\alpha)$ 还会升高，显然，会阻碍两个固体平面的靠拢。

现在要计算胶粒吸附高分子以后，相互接近时的粒子间相互排斥的位能大小。首先考虑两个限制条件。

1. 在固体表面上，已吸附的分子与溶液中的分子呈平衡状态。

2. 胶体粒子相互碰撞时，固体表面的吸附量不变，就是吸附在界面上的高分子的卧式部分链节数不变，伸向溶液内的链节将作重新排列。



$$\alpha=\frac{x}{\sqrt{\frac{2}{3}il^2}}$$

图 5-15 大分子的链节密度分布

$$\rho(\alpha)=\left(\frac{2}{3}il^2\right)^{1/2}\rho(x)$$

$$\int_0^\infty \rho(\alpha)d\alpha=1$$

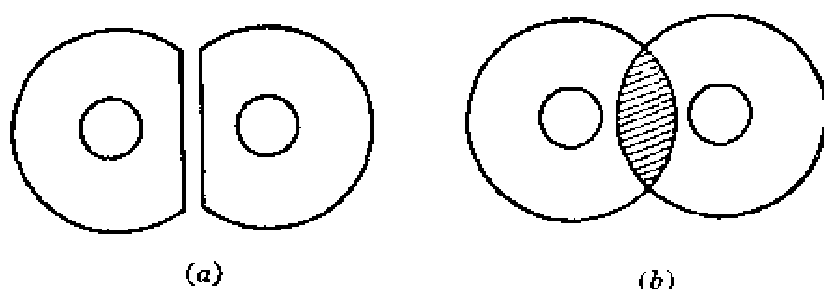


图 5-16 关于空间稳定作用的两种情况

当粒子相互碰撞时,吸附层会发生两种变化,如图 5-16 所示,这两种都是极限情况,(a)表示吸附层被压缩没有相互渗透,变形部分是相互作用的区域。(b)表示粒子表面上吸附层互相穿插,不压缩被吸附的分子,构成了相互渗透的透镜区。其实这两种都是理想情况,在实际体系中这两种作用都是兼有的。只是所起作用各有大小而已。

图 5-16(a) 的相斥位能来自被吸附的大分子的压缩变形，是构形熵的损失，称之为体积限制效应。图 5-16(b) 的相斥位能来自局部浓度的增高，产生局部渗透压，所以称之为渗透压的限制效应。现在分别计算这两种相斥的位能。

1. 体积限制效应：用每个单位面积上自由能的变化ΔG_{VR}来表示相斥位能。ΔG_{VR}值来自被吸附的高分子构形熵损失，如果每个高分子都是等长的，共有 i 个链节，在每单位固体表面上有 ν 个尾数(或环数)，经计算每单位面积上自由能变化为

$$\Delta G_{VR}=2\nu kTV(i,\ H) \tag{5-44}$$

H 是两粒子的表面距离，$V(i,H)$称为体积限制函数，若$\frac{H}{(il^2)^{1/2}}>1$对于尾式为

$$V(i,H)=2\left(\frac{1-12H^2}{il^2}\right)\exp\left(\frac{-6H^2}{il^2}\right)$$

2. 渗透压效应：胶体表面上高分子吸附层，由于相互接近产生部分交叉，相互穿插区域内的每个高分子所占有的容积会发生变化，溶剂数量也减少，所以产生渗透压力。若令$\langle h^2\rangle^{1/2}$为高分子的末端均方根距，α 是高分子的膨胀系数[注]，则

$$\Delta G_M=2\left(\frac{2\pi}{9}\right)^{3/2}(\alpha^2-1)kT\nu^2\langle h^2\rangle M(i,\ H) \tag{5-45}$$

式中 $M(i,H)$称为混合限制函数，若 $\frac{H}{(il^2)^{1/2}}>1$，则

$$M(i,H)=(3\pi)^{1/2}\left(\frac{6H^2}{il^2-1}\right)\exp\left(\frac{-3H^2}{il^2}\right)$$

以上计算是基于如下三个假定

(1) 吸附层内链节密度分布是均匀的。

[注] α 和$\langle h^2\rangle^{1/2}$的物理意义见 § 8-3。

(2) 运用了 Flory-Huggins 的高分子溶液理论。

(3) 重叠区域内链节浓度是两个吸附层浓度之和。

根据§5-2所介绍的方法可以计算出两个平行板间的相互吸引的自由能为

$$\Delta G_{\mathrm{A}} = -\frac{A}{12\pi}\frac{1}{H^2} \tag{5-46}$$

所以吸附了高分子的两个固体平面，相互接近时单位面积上自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G_{\mathrm{A}} + \Delta G_{\mathrm{M}} + \Delta G_{\mathrm{VR}} \tag{5-47}$$

将式(5-44)、(5-45)和(5-46)，代入式(5-47)以后得

$$\Delta G = 2\nu kTV(i,\ H) + 2\left(\frac{2\pi}{9}\right)^{3/2}\nu^2 kT(\alpha^2-1)\langle h^2\rangle M(i,H) - \frac{A}{12\pi}\frac{1}{H^2} \tag{5-48}$$

式 (5-48) 揭示了高分子形态的各项参数对自由能变化的影响。因为各项参数都可以粗略估算，若将各项参数代入上列各式，可以求得各种位能曲线，如图 5-17 所示。A 是 Hamaker 常数，w 是每单位重量固体表面上吸附量，吸附量用克表示，$w=\nu\cdot M/N_{\mathrm{A}}$。图 5-17 中的虚线是各种位能曲线，实线是体系的真实位能曲线，它是三个虚线之和。图中可以看出在较远距离时，范德华力占优势。当到达某距离时斥力突然升高，相斥位能占优势，而且粒子愈接近相斥位能愈显著，这种性质与扩散双电层有明显差别。同时还应注意到这里有两个最低点，其深度用ΔG_{M}表示，这是根据设想条件计算得来的。若粒子表面是平面型的，它们的相互有关的表面积是 S。每个边长是 0.1 μm，其参数见图。所以第一个最低点 $\Delta G_{\mathrm{M}}=2\times10^{-3}\ \mathrm{erg\cdot cm^{-2}}(=5kT/S)$。第二个最低点是 $\Delta G_{\mathrm{M}}=4\times10^{-4}\ \mathrm{erg\cdot cm^{-2}}(=kT/S)$。$\Delta G_{\mathrm{M}}$ 的深度是决定胶体的稳定状态，可以将 ΔG_{M} 乘上有关表面积与粒子热动能相比较，

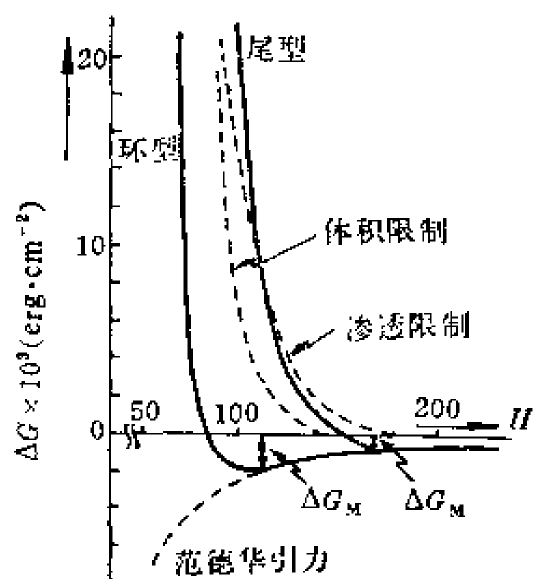


图 5-17　各种位能曲线 $(\langle r^2\rangle_0^{\frac{1}{2}}=52\text{Å}$; $A=10^{-13}$ergs;　$\alpha=1.2$;　$w=2\times10^{-8}$; $M=6000)$

当 $|\Delta G_M\cdot S|>kT$, 体系不稳定, 粒子彼此间以一定距离粘结, 并形成结构。当 $|\Delta G_M\cdot S|<kT$, 粒子不会连接, 体系是稳定的。

用高分子化合物稳定的胶体, 因为有体积限制的相斥位能与渗透压相斥位能, 所以有两个最低点, 当粒子的自由能 $|\Delta G_M|>\frac{5kT}{S}(2\times10^{-3})$时, 粒子的粘连很牢固, 相互间距离为 100Å 左右, 如果粒子间聚结的倾向性不大, 即 $5kT>|\Delta G_M S|>kT$, 粒子的粘连不太牢固, 稍有搅动粒子又分散开, 静止后又连结在一起, 这种现象称为触变性。

在图中还可以看到渗透限制的相斥位能, 在相同距离下要大于体积限制的相斥位能, 所起作用的距离也要远些, 这说明尾式的稳定效果要优于环式。事实上, 高分子在固体表面上单纯尾式是不大可能的, 往往是尾式和环式的混合, 所以实际体系的位能曲线是处在图中尾式和环式曲线之间。

以上讨论的是在两平行板之间相斥位能，对于球形相斥位能也可以采用 § 5-2 中的 Derjaguin 的方法处理，若球的半径为 a. 则相斥位能为

$$V_{\mathrm{R}}=2\pi a\int_{H_0}^{\infty}(\Delta G_{\mathrm{VR}}+\Delta G_{\mathrm{M}})dH \tag{5-49}$$

第六章　乳状液与泡沫

§6-1　乳状液

乳状液是指一种或多种液体分散在另一种与它不相溶的液体中的体系。分散的液珠，一般大于0.1 μm(10^{-7} m)。通常，把乳状液中以液珠形式存在的那一个相称为内相（分散相、或不连续相)。另一个相称为外相(分散介质、或连续相)。

通常遇到的乳状液总有一个相是水(或水溶液)，简称“水”相。另一相是与水不溶的有机液体，简称“油”相。外相为水、内相为油的乳状液，称为水包油型乳状液，用“O/W”来表示。例如，牛奶是奶油分散在水中的O/W型乳状液。外相为油、内相为水的乳状液，称为油包水型乳状液，用“W/O”来表示。例如：天然原油中带有的小水滴是水分散在原油中的W/O型乳状液。

单靠油和水是不易得到稳定的乳状液，即使形成了乳状液，不久又会分散成油和水两层液体。如果加入一些肥皂，就可以得到相当稳定的乳状液，肥皂就是乳化剂。凡是能提高乳状液稳定性的物质都称为乳化剂。按乳状液的类型，乳化剂可分成两大类：能形成W/O型稳定乳状液的称为油包水乳化剂。另一类能形成O/W型稳定乳状液的称为水包油乳化剂。

W/O型和O/W型这两类乳状液在外观上并无多大区别，但可以采用以下几种简单方法，加以鉴别。

1. 稀释法：乳状液能为其外相液体所稀释。所以凡是和乳状液混合的那种液体，其性质与乳状液外相液体相同，就能被稀释。如牛奶能被水稀释，所以它是“O/W”型乳状液。

2. 染色法：将极微量的油溶性染料加到乳状液中，若整个乳状液带有染料颜色的是W/O型乳状液，如只有液滴带色的是O/W型乳状液。如果用水溶性染料其结果恰好相反，整个带色的是O/W 型乳状液，仅液滴带色的为 W/O 型乳状液。常用油溶性染料是红色的苏丹 III 等。水溶性的染料是荧光红、亚甲基蓝等。

3. 电导法：以水外相的O/W 型乳状液有相当好的导电性能，而W/O 型乳状液的导电性能却很差，因此可用电导法来区别乳状液类型。但是如果水相百分数很高的W/O 型乳状液，或用离子型乳化剂所生成的W/O 型乳状液，有时也会有较高的导电性能。

乳状液是胶体化学中有广泛应用的体系之一。可是目前对乳状液的认识还只停留在定性阶段，其理论尚有待于进一步探索和提高。

§6-2 乳状液的物理性质

实验表明乳状液的类型及其内相液珠的大小和数量是决定乳状液物理性质的主要因素，由以下几方面作简要说明。

1. 外观和液珠大小

用不同的制备方法可以得到不同大小的液珠，它们对光的吸收、散射、反射等性质是不一样的，所以具有不同的外观。如表6-1所示。因此可以根据乳状液的外观，大致判断内相液珠大小的分

表 6-1 液珠大小对乳状液外观的影响

液珠大小	外观
大滴	可分辨出有两相存在
大于1 μm	乳白色乳状液
1～0.1 μm	蓝白色乳状液
0.1～0.05 μm	灰色半透明
小于0.05 μm	透明

布情况。

2. 光学性质

通常乳状液的分散相和分散介质的折光率不同，光线在液珠表面上会发生反射、折射与散射等现象。当液珠直径大于入射光的波长时，就会发生反射。如液珠远小于入射光的波长，光线可完全透过，乳状液呈透明状。如液珠直径略小于入射光的波长，则发生散射现象。如液珠是透明的，就有可能产生折射现象。

常见乳状液的液滴大小大部分在0.1～10 μm 的范围内，而可见光的波长在 0.4～0.8 μm之间，大部分乳状液有反射现象呈乳白色，因此乳状液就是由此而得名。如果液珠较小时，则发生散射，这时乳状液呈灰蓝色的半透明液体；如分散相与分散介质的折射率相同，得到的是透明乳状液。

3. 粘度

决定乳状液粘度的因素有：外相粘度、内相粘度、内相的体积浓度、液珠的大小以及乳化剂的性质等。如果分散相的浓度不太大，则乳状液的粘度主要由外相（分散介质）的粘度所决定。内相含量对乳状液体系粘度的影响，可以粗略地用式(7-5)来表示，但有偏差；产生偏差的原因是液滴并不是刚体，当乳状液的内相浓度达 50% 左右，这样的乳状液不仅不符合 Einsten 公式，而且与牛顿型流体也相差甚远。

乳状液粘度与内相浓度的关系式，以Sibree 提出的为最好，他研究了一系列石油在水中的乳状液后，得出下列关系式

$$\eta=\eta_0\left[\frac{1}{1-(h\phi)^{1/3}}\right] \tag{6-1}$$

式中 η 为乳状液粘度，η_0 为外相粘度，ϕ 为内相体积分数，h 是常数，称为体积因子，大约在 1.3 左右。h 一般随内相含量的增加而降低。

关于内相粘度的影响，一般认为是液珠内的液体产生环流的缘故。所以内相粘度高时体系的粘度也增高。当内相粘度很大时，可以把液珠看作固体质点。这样在数学处理时就比较方便。事实上液膜性质对体系的粘度影响远比内相性质为大，这与乳化剂的性质有关。乳化剂对乳状液粘度的影响大体上有以下三种可能性。

(1) 部分乳化剂进入油相，与之生成凝胶。

(2) 在界面上的乳化剂可以改变一种液体在另一种液体的分散程度，因而改变了体积的比例 ϕ。

(3) 在水溶液中乳化剂的胶束，对油相有加溶作用。因而改变了粘度。

Sherman 曾提出乳化剂与乳状液粘度的经验公式

$$\ln\eta/\eta_0 = ac\phi + b \tag{6-2}$$

式中 c 为乳化剂的浓度，a 和 b 是常数。η、η_0 及 ϕ 代表的物理量与前相同。

4. 电性质

对乳状液的电性质研究最多的是电导，因为用电导法辨别乳状液的类型比较简便，而且也是研究乳状液破乳和转相过程的重要手段。在为数众多的乳状液中，目前对原油乳状液的电导性质研究的比较透彻，因为当前世界上普遍应用电方法来破坏原油乳状液以达到原油脱水的目的。

石油的电导率约为 $1\sim2\times10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，原油的含水量增加，则电导率也相应增大，含水50%的乳状液的电导率比干燥石油高2～3倍，另一方面，温度对电导率也有影响，当温度升高到90°C，电导率可增加 10～20 倍，对含水量较低的原油一般可以用电导率来测定含水量。在高压电场下（$1\sim2\ kV\cdot cm^{-1}$），用显微镜可以观察到石油乳状液中的水珠象一串珠子似的排列成行，最后小珠合

并成大水滴。在电场下其他乳状液也有类似现象，甚至O/W型乳状液也可以在电场下破乳，所不同的是油珠合并成大油滴析出。

§6-3 乳状液的稳定因素

乳状液是高度分散的不稳定体系，因为它有巨大的界面，所以体系的能量增大了，例如10 cm^3的苯在水中分散成0.1 μm的油珠，其总面积可达300 m^2，已知20°C时苯-水之间的界面张力为35 $mN \cdot m^{-1}$，所以体系的表面能约为10.46 J，但是事实上乳状液均能稳定相当长时间，为了提高乳状液的稳定性，可以采取如下几方面的措施。

1. 降低油水界面张力，加入表面活性剂是达到此目的的最有效方法。例如煤油与水界面张力为40 $mN \cdot m^{-1}$，加入适当的表面活性剂，界面张力可降低到1 $mN \cdot m^{-1}$。这样使油分散在水中就容易得多，相对地减少了表面能，提高了体系的稳定性。

但是对乳状液而言，仍然要力图减少界面积来降低体系的能量，最后总要导致乳状液的分层破坏。

2. 界面电荷的影响：乳状液的液珠上所带电荷的来源有：电离、吸附和液珠与介质之间的摩擦。其主要来源是液珠表面上吸附了电离的乳化剂离子，特别是O/W型乳化剂。例如用皂类稳定的O/W型乳状液中的液珠是皂类离子被吸附在界面上，它伸向水相的那些羧基是带负电的。如果是W/O型乳状液，或者用非离子型表面活性剂所稳定的乳状液，可能是液珠与介质摩擦而产生的电荷。根据经验，凡是两物接触，介电常数较高的物质带正电，介电常数低的带负电。在乳状液中，水的介电常数远比常见其他液体为高，故O/W型中的油珠多数是带负电的，而在W/O型中的水珠则是带正电。

乳状液的液珠带电，使液滴相互接近时就产生排斥力，而防

止液滴聚结。因此前一章所讨论的扩散双电层理论在这里也是适用的，所不同的是前者讨论的是固体粒子的表面，而这里讨论的是液珠，是液-液界面。因此液-液界面两边都有建立扩散双电层的可能。双电层的电位分布形式，将取决于无机盐离子、表面活性剂的性质及其浓度。若无任何表面活性剂，界面两侧都有离子分布。V. D. Tempel[注]曾计算界面两侧的离子分布，所得的电位分布曲线见图 6-1(*a*)，虽然界面两侧电位都相当高，但是在 O/W 型乳状液表面上离子分布不宽，电位降不大，所以液滴能相互靠拢，体系是很不稳定的，有自动聚结的倾向。

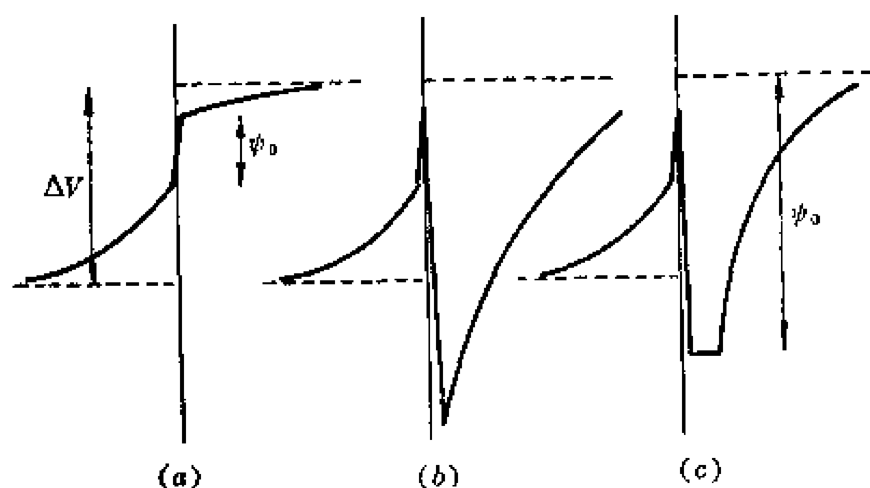


图 6-1　在乳状液中油-水界面的双电层

如果油-水界面上存在活性剂，而且又是用皂类所稳定的O/W型乳状液，可以想象活性剂分子都聚集在表面，分子的"离子头"伸入水中，将与它电荷符号相反的离子吸附过来，挤在它们中间，形成的混合层类似于 Stern 层，它只有几个Å的厚。相对于距界面较远的水相它的电位为 ψ_0。由于溶液中离子浓度不变，在吸附了溶液中的离子以后，必然产生离子分布的重排。其电位分布曲线如图 6-1(*b*) 所示，可以看出电荷大多集中于水相，它的 zeta 电位可

[注] V.`D. Temple, Rec. Trav. Chim., 72(1953)419.

以很高，足以使乳状液稳定，有人估计其电位可高达±100 mV。

如果在乳状液内除了加入表面活性剂外，在水相中还加入大量电解质，那么可以预料扩散双电层的有效厚度会减少，同时电荷相反的离子也会挤入界面上表面活性剂行列，产生了一层很薄的等电位层，如图 6-1(*c*)，它的电位分布宽度和陡度都比图 6-1(*b*)差，ψ_0也较低，因此稳定性下降。

至于 W/O 型乳状液，多数人认为不可能存在有扩散双电层，实际上这种可能性还是有可能的，因为油相的介电常数低，只要有极其少量的离子，就能建立起相当厚的扩散双电层，Albers[注] 曾计算过 W/O 型乳状液的位能曲线，如苯中离子浓度若仅为 10^{-10} $mol\cdot L^{-1}$，其 $1/\kappa$ 值可达几个 μm。因为双电层的电容量很小，所以只须少量电荷就可以得到很高的表面电势，下式就是液珠在电解质低浓度时的相斥位能

$$V_R=\psi_0^2\varepsilon a^2/H$$

式中 ψ_0 是表面电位，ε 是介电常数，a 是液珠的半径，H 是液珠间距离。若将斥力和范德华引力结合在一起，并设 $A=10^{-19}$ J，$a=10^{-6}$ m，$\psi_0=25$ mV，则得图 6-2 的位能曲线，其势垒为 15 kT，这是比较高的位能，只有动能超过 15 kT 的液滴才能凝聚。因此乳状液一般表现出是稳定的。

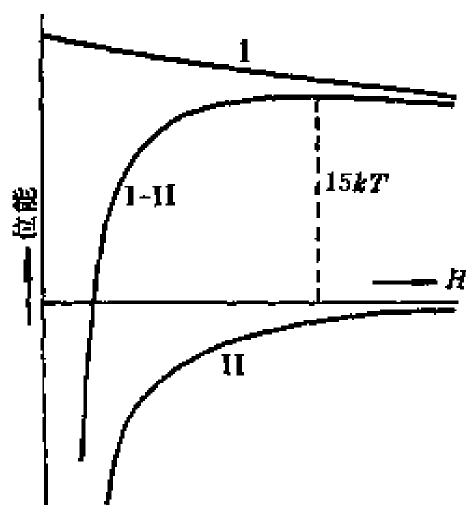


图 6-2 W/O 型乳状液的位能曲线

I—库仑斥力，II—范德华力，

I-II—库仑斥力与范德华力之和

3. 界面膜的形成：在油水体系中加入表面活性剂后，在降低表面张力的同时，必然在界面上发生活性剂的吸附，而在界面上形成膜，并有一定强度，对分散相起保护作用。

[注]W. Albers, *J. Colloid Sci.*, 14(1959)501.

界面膜与不溶性表面膜相似，在表面活性剂浓度较低时，吸附的分子少，界面膜强度就弱。当表面活性剂浓度达到一定程度以后，界面上分子排列紧密。组成了定向排列的吸附分子膜，强度也相应增大，因此液珠合并时受到的阻力也增加，使形成的乳状液比较稳定，所以用表面活性剂作乳化剂时，要加入足够量才有乳化效果。对于各种乳化剂要达到最佳乳化效果所需的量也是不相同的，其乳化效果也有所差异，这些性能都与形成界面膜强度有关。

由表面活性剂的表面吸附膜研究指出，若乳化剂中有脂肪醇，脂肪酸及脂肪胺等有机物共存时，则表面膜强度大大提高，实验结果表明这时表面粘度升高，其他如起泡性能、降低溶液表面张力等方面也同样表现出纯的活性剂反而不如含有杂质的性能好。例如十二烷基硫酸钠经提纯后，其临界胶束浓度为$8\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$，表面张力下降到 38 $mN\cdot m^{-1}$，若混有少量的 $C_{12}H_{25}OH$，则临界胶束浓度大为降低，表面张力下降到 22 $mN\cdot m^{-1}$。

产生这种现象的原因是表面活性剂与脂肪醇生成了结合较牢固的“复合物”(complex)，复合物可以是化合物也可以是混合物。用混合膜来增强乳状液稳定性的实例是很多的，如司盘 80 和吐温 40，十六烷基硫酸钠与十六醇或胆甾醇，十二烷基硫酸钠与月桂醇，月桂酸钠与月桂醇，脂肪酸盐与脂肪酸，脂肪胺与季胺盐等。这些混合乳化剂是表面活性剂与极性有机物构成，有机物一般含有：—OH、—NH_2、—COOH 等易于形成氢键的基团，而且只能在界面上形成复合物，因为在定向排列时，可依靠两种分子中长的碳氢链段之间范德华引力以及分子中的氧、氮等强负电性原子与—OH、—NH_2、—COOH 基中的氢结合成氢键。

形成复合物后，有利于乳状液稳定性的原因是

(1) 可以进一步降低界面张力，例如苯和 $0.01mol\cdot L^{-1}$ $C_{10}H_{21}SO_4Na$ 水溶液的界面张力，可随逐滴加入十六醇而降低到

接近于零。显然，这有利于形成稳定乳状液。

(2) Gibbs 吸附公式表明，界面张力降低愈多，则界面上的吸附量也增加得越多，因此可以形成排列更紧密的吸附层，而增加了界面膜强度。

(3) 对于离子型的表面活性剂来说，增加界面层的吸附量，就是增加了液珠所带电荷。

其实，人们早就从实践中知道，纯的乳化剂所得到的乳状液的稳定性总比混合乳化剂的稳定性差。

4. 固体粉末的稳定作用：影响乳状液稳定的因素有：界面张力、界面电荷及界面膜强度。以固体粉末为乳化剂时，界面膜强度是主要的。例如：碳酸钙、粘土、炭黑以及某些金属硫化物粉末等，这些固体粉末与表面活性剂一样，处于液体的界面上，所以能起到稳定乳状液的作用。

固体在界面上所表现的性质，决定于它对水、油的润湿情况，即决定于三个界面张力：固-水之间界面张力 $\sigma_{固-水}$，固-油之间界面张力 $\sigma_{固-油}$，以及油-水之间界面张力 $\sigma_{油-水}$，它们之间有以下三种情况：

(1) 若 $\sigma_{固-油}>\sigma_{油-水}+\sigma_{固-水}$，固体完全处于水中；

(2) 若 $\sigma_{固-水}>\sigma_{油-水}+\sigma_{固-油}$，固体完全处于油中；

(3) 若 $\sigma_{油-水}>\sigma_{固-水}+\sigma_{固-油}$，或三个界面张力中没有一个大于另外两者之和，则固体处于油-水界面间，所以只有第三种情况的固体粉末才能起到稳定乳状液的作用。处于界面上固体粉末的界面张力可用式(1-49)来表示：

$$\sigma_{固-油}-\sigma_{固-水}=\sigma_{水-油}\cos\theta$$

从上式知，固体对水或油的润湿多少，将取决于接触角 θ。

当 $\theta<90^{\circ}$ 时，$\cos\theta>0$，则 $\sigma_{固-油}>\sigma_{固-水}$，这时固体大部分在水中。当 $\theta>90^{\circ}$ 时，$\cos\theta<0$，则 $\sigma_{固-水}>\sigma_{固-油}$，这时固体大部分在

油中。当$\theta = 90°$时，$\sigma_{固-水} = \sigma_{固-油}$，固体在水和油中将各占一半。

这三种情况可以用图 6-3 来表示。从能量角度看，形成乳状液时，油-水界面的能量应越低越好，所以只有能被外相液体润湿较好的固体粉末，才能满足这一要求，可以用图 6-4 表示之，因此，

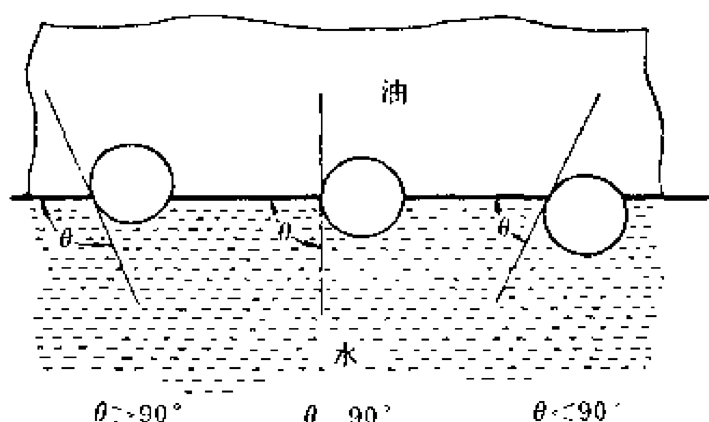


图 6-3 固体质点在油-水界面分布的三种形式

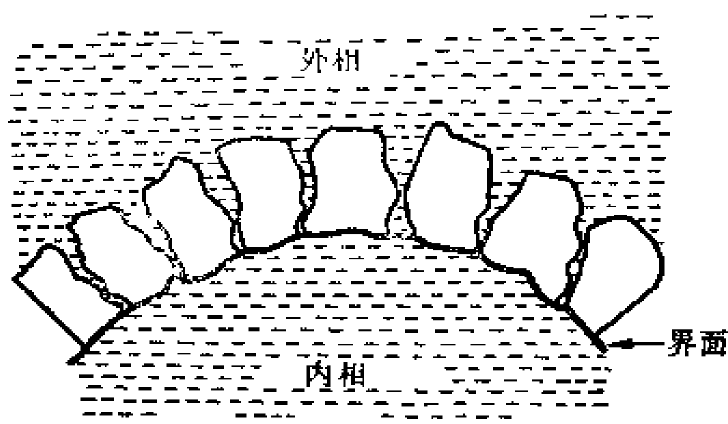


图 6-4 乳状液为固体粉末所稳定

$\sigma_{固-水} < \sigma_{固-油}$ 时形成 O/W 型乳状液。

$\sigma_{固-油} < \sigma_{固-水}$时形成 W/O 型乳状液。

$\sigma_{固-油} = \sigma_{固-水}$时形成的乳状液不稳定。

有很多实例可以证实，上述的分析是正确的，如氢氧化铁、铜、锌、铅等，碱性硫酸盐以及二氧化硅等这些容易被水润湿的固体粉末，能使石油-水的体系形成较稳定的 O/W 型乳状液，而碳黑，煤

烟，松香等易为油所润湿，可以得到W/O型乳状液。

固体粉末若用表面活性剂处理以后，由于表面活性剂分子在固体表面吸附后改变了固体表面的亲水亲油性质，因此改变了它的乳化性能。如$BaSO_4$粉末，若用十二烷基硫酸钠处理，就可以得到较稳定的W/O型乳状液，其接触角为120°左右。若用十二酸钠处理以后，固体完全为水所润湿，则得O/W型乳状液，其接触角为60°左右。

以固体粉末作乳化剂的乳状液是由于粉末在界面上形成坚固的界面膜，所以表面活性剂在界面上所形成的膜趋于固体状态时，这种乳状液也就相当稳定。

§6-4 影响乳状液类型的因素

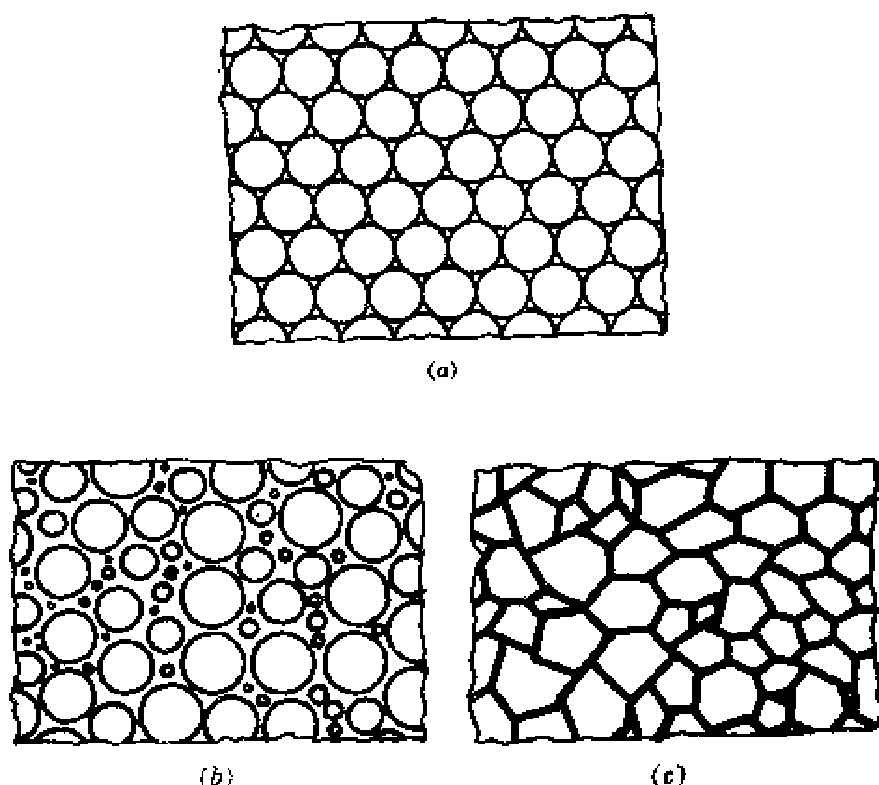
最初人们认为由两种液体所构成的乳状液，凡是量多的液体均为外相，而量少的均为内相。但事实证明，这种看法是片面的，现在已经可制成内相为90%以上的乳状液。

影响乳状液类型的因素很多，有时某因素起主要作用，条件改变了则另一个因素将起主要作用。现将各影响因素分别讨论如下

1. 相体积与乳状液的类型

如果分散相均为大小一致的球形液珠，根据立体几何计算，任何大小的球形，最紧密堆积的液珠体积只能是占总体积的74.02%，如果分散相大于74.02%，乳状液就会破坏变型。如水的体积占总体积的26～74%时，O/W型和W/O型的两种乳状液都有形成的可能。若小于26%时只能形成W/O型乳状液，若大于74%时则只能形成O/W型乳状液，橄榄油在KOH水溶液中的乳状液就是遵循这个规律。

在大多数情况下，乳状液的液珠大小不一，甚至有时内相是多



(*a*)

(*b*) (*c*)

图 6-5 几种乳状液的形态

(*a*) 均匀乳状液液珠所形成的密堆集乳状液体积占 74.02%

(*b*) 不均匀液珠所形成的密堆集乳状液

(*c*) 非球形液珠所形成的密堆集乳状液

面体结构, 见图 6-5 (*c*)。因此在此情况下, 相体积和乳状液类型关系就不符合上述规律。对于图 6-5(*b*)和(*c*) 的情况, 内相体积就可以大大超过74%, 要制得这种类型乳状液是不容易的, 要有相当高效的乳化剂, 有时还需要用特殊手段。

2. 定向楔型理论

乳化剂分子在液珠表面上形成密集的吸附层, 在这里分子的空间构型对乳状液的类型起重要作用, 如一价金属皂常形成 O/W 型乳状液, 二价金属皂则形成 W/O 型乳状液, 从图 6-6 的示意可以看出构型的作用。

分子的空间构型是指分子中极性基团和非极性基团的截面积

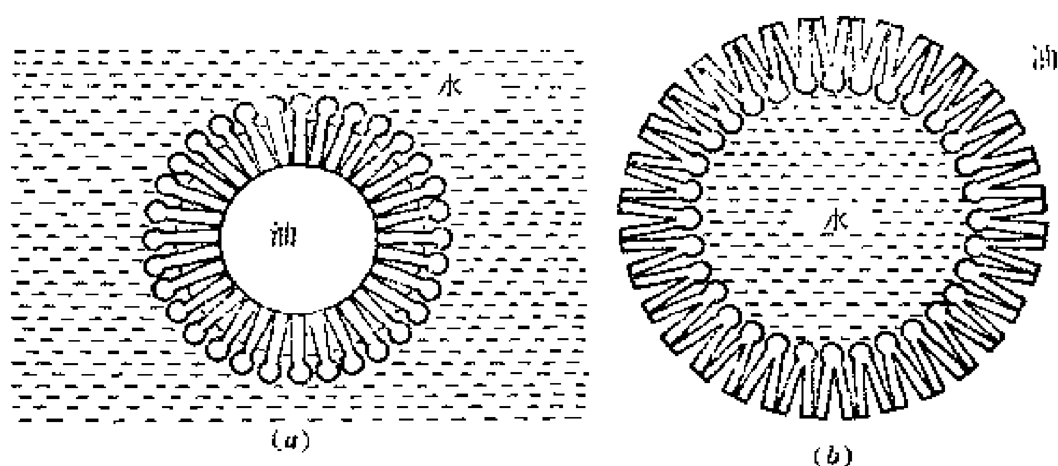


图 6-6 皂类稳定乳状液示意图

(a) 一元金属皂对 O/W 型乳状液的稳定作用

(b) 二元金属皂对 W/O 型乳状液的稳定作用

大小之比。用 $d_{极}$ 表示极性基团截面积，$d_{非极}$ 表示非极性基团的截面积，从两者之比($d_{极}/d_{非极}$)即能预示可能形成的乳状液类型。以辛烷与水(1:1)的体系为例，选用相同浓度(0.1 mol·L^{-1})的乳化剂，所得结果见表 6-2。

表 6-2 活性剂分子构型与乳状液类型

乳 化 剂	$d_{极}/d_{非极}$	类 型
$C_{12}H_{25}NHCOCH_2N(CH_3)_2Cl$ (侧链 $CH_2C_6H_5$)	2.46～2.66	O/W
$C_{16}H_{33}N(C_4H_9)_2 \cdot C_3H_7I$	2.00	O/W
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot C_6H_5)Cl$	1.86	O/W
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	1.32	O/W
$(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl$	0.53～0.74	W/O
$C_{16}H_{33}N(C_8H_{17})_2 \cdot C_3H_7I$	0.50	W/O

将乳化剂比喻为两头大小不同的楔子，要求排列紧密和稳定，截面小的一头总是指向分散相，截面大的一头留在分散介质，这就很容易理解为什么一价金属皂形成 O/W型乳状液，而二价金属皂

形成 W/O 型乳状液。楔型理论比较形象地说明形成乳状液类型的因素，但也常有例外，象用银皂作乳化剂时，按楔型理论应当得 O/W 型乳状液，而实际上却得到W/O 型乳状液。

3. 乳化剂溶解度与乳状液的类型

在一定温度下，乳化剂在水相和油相中的溶解度之比应为常数。以辛烷和水的体系为例，不同乳化剂的分配常数和乳状液的类型关系见表 6-3。

表 6-3　乳化剂的溶解度与乳状液类型

乳　化　剂	分配系数	类　型	稳定时间
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	100	O/W	很稳定
$C_{20}H_{33}N(C_4H_9)_2 \cdot C_3H_7I$	65	O/W	24天
$C_{16}H_{33}N(C_8H_{17})_2C_3H_7I$	35	O/W	3～5分
$(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl$	4	W/O	5～10分

从表中可以看出，分配系数比较大时，容易得到 O/W 型乳状液；相反，则得到W/O 型乳状液，分配系数越大则 O/W型乳状液就越稳定，越小则 O/W型乳状液越稳定。实践证明，溶解度规则比楔型理论具有更大的普遍意义。

4. 容器壁性质与乳状液的类型

在乳化过程中容器壁的亲水性或亲油性对乳状液的类型有一定的影响，亲水性强的容器易得 O/W型乳状液，亲油性强的容器易形成W/O 型乳状液。表 6-4 是用煤油、变压器油、液体石蜡为油相，用蒸馏水、0.1 mol·L^{-1}油酸钠、0.1％的磺酸钠和 2％ 的磺酸钠水溶液为水相。在玻璃容器和塑料容器内进行实验所得的结果。

表 6-4 所结果表示容器壁对某种液体易于润湿，这种液体在器壁上保持一层连续相，在搅拌时它不易被分散，而成为乳状液的外相。如果加入乳化剂的量足以克服容器壁润湿所带来的影响，

表 6-4　容器性质对乳状液类型的影响

水相 \ 油相 / 容器	煤油		变压器油		石油	
	玻璃	塑料	玻璃	塑料	玻璃	塑料
蒸馏水	O/W	W/O	O/W	W/O	O/W	W/O
油酸钠溶液(0.1mol·L⁻¹)	O/W	两种	O/W	W/O	-	-
磺酸钠溶液(0.1%)	O/W	W/O	O/W	W/O	O/W	W/O
磺酸钠溶液(2%)	O/W	O/W	O/W	O/W	O/W	O/W

那么形成乳状液类型完全由乳化剂性质所决定。容器壁的影响就消失了。

5. 双界面张力作用

乳化剂是决定乳状液类型的主要条件，已知乳化剂聚集于界面形成膜，若将膜也看作一相，那么就有二个界面张力，膜和水的界面张力 $\sigma_{膜-水}$，膜和油的界面张力 $\sigma_{膜-油}$，这两个张力不同，膜向界面高的那面弯去，因为这样可以减少这个面的面积，结果是在高张力这边的液体就成了内相。

关于乳状液的形成和稳定至今还没有一个对各种情况都适用的理论，以上所述皆局限于一些特殊体系，在某种情况下，对一些体系可以得到正确结果，而对其他体系就未必适用。

§6-5　乳化剂的分类和选择

乳化剂一般可分为四大类：表面活性剂类乳化剂，高分子型乳化剂，天然产物类乳化剂以及固体粉末乳化剂，其中以表面活性剂类乳化剂最重要，因为它能按乳状液性质的需要进行设计和合成。目前，无论在数量上，或者在品种上，以及发展的前景，其他类型的乳化剂都无法与之相比拟。有关它的性质和分类可参阅第三章。

高分子乳化剂是分子量很高的化合物，天然的有动物胶，植

物胶等。人工合成的种类更多，如聚乙烯醇等。因为它分子量较高，所以无法显著降低界面张力，但是在液珠的界面上，可以形成机械强度较高的界面膜。此外高分子化合物的其他性能也有利于乳状液的稳定，如羧甲基纤维素钠盐的平均分子量在五万以上，它能提高 O/W 型乳状液的水相粘度，也提高了乳状液的稳定性。又如在界面膜上的高分子化合物，如能增加分散相和分散介质间的亲和力，也有助于乳状液的稳定。

高分子乳化剂中的聚氧乙烯或聚氧丙烯类的非离子型表面活性剂，可以根据含量或二者比例来调节 HLB 值，获得适合实际需要的乳化剂，"聚皂"是属于离子型高分子化合物，如羧甲基纤维素钠盐，以及在国产乳化剂农乳 600 号中的烷基苯乙烯和苯乙烯磺酸共聚物等，都是经常使用的乳化剂。高分子乳化剂的一个缺点是用量必须恰当，否则会得到相反效果。

常见的天然乳化剂主要有以下几大类：磷脂类（如卵磷脂），甾类（如羊毛脂），水溶性树脂类（如阿拉伯胶、胍胶等）和海藻胶类（如藻蛋白酸钠、鹿角菜胶等）。后二类为多醣类化合物。一般说来，它们的乳化性能较差，所以经常与其他乳化剂混合使用。

从为数众多的乳化剂中，如何选用比较理想的乳化剂，这是一个引人关注的实际问题。在生产实际中对乳化剂的要求不仅要考虑到技术效果，即用量少、体系稳定等，还要注意经济效果，即价格低廉、来源方便等，只有满足上述要求的乳化剂，才有实用价值。因为目前尚无理论来指导乳化剂的乳化效果，因此从技术观点来看要得到效率高的乳化剂，最可靠的办法就是用实际体系进行直接试验。对于表面活性剂类型的乳化剂，HLB值是有参考价值的数据。虽然不十分理想，但至少可以避免某些盲目性。如已知某体系的某类型乳状液所要求的 HLB 值，那么据此来寻找合适的乳化剂，成功的可能性就比较大。现将某些体系制成乳状液所需要的

表 6-5 乳化各种油所需的 HLB 值

油相	HLB 值 O/W	HLB 值 W/O	油相	HLB 值 O/W	HLB 值 W/O
石蜡	10	4	苯	15	—
蜂蜡	9	5	甲苯	11～12	—
石蜡油	7～8	4	油酸	17	—
芳烃矿物油	12	4	DDT	11～13	—
烷烃矿物油	10	4	DDV	14～15	—
煤油	14	—	十二醇	14	—
棉籽油	7.5	—	硬脂酸	17	—
蓖麻油	14	—	四氯化碳	16	—

乳化剂 HLB 值列于表 6-5。

表 6-5 的 HLB 值是由实验直接得到的，利用表面活性剂的 HLB 值的加和性，选择一对 HLB 值相差较大的乳化剂，例如：司盘 60 和吐温 80，就可以按不同比例配制成具有不同 HLB 值的混合乳化剂，将此乳化剂制备成一系列的乳状液，测定各个乳状液的乳化效率，就可得到图 6-7 中的钟形曲线，“∘”代表各个不同 HLB 值的混合乳化剂，乳化效率可以用乳状液的稳定时间来代表，也可

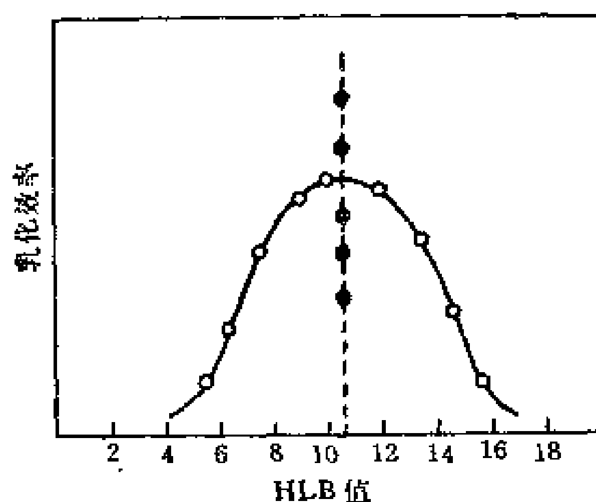


图 6-7 测定某一乳状液的 HLB 值

以用其他稳定性质来代表，乳化效率的最高峰在 HLB 值为 10.5 处。据此结果，我们就可以寻找 HLB 值为 10.5 的任何表面活性剂，作为这一对液体的乳化剂。“●”代表其他种类乳化剂的乳化效率。它们的HLB 值都选定在 10.5，可见有些混合乳化剂的效率比原来效率最高的混合乳化剂还高，也有些比原来的低的。

所以我们可以根据 HLB 值来决定某乳状液的理想配方，为此任意选择一对乳化剂，在预期范围内改变其 HLB 值，在求得乳化效率最高的 HLB 值后，再改变乳化剂种类，但仍然维持此最高效率的HLB 值，直到找到效率最高的一对乳化剂为止。值得注意的是这里未提及乳化剂浓度，但这并不影响到这种选配方法，因为制备一稳定乳状液所要求 HLB 值与乳化剂浓度关系不大。但在乳状液不稳定区域内，当乳化剂浓度很低，或内相浓度过高时，对本方法才有影响。

除了 HLB 值外，在选择乳化剂时还应考虑以下几个因素。

1．乳化剂与分散相的亲和性，要求乳化剂的非极性基部分和内相“油”的结构越相似越好，这样，乳化剂和分散相亲和力强、分散效果好、用量少、效率高。

2．分散相和分散介质的亲和性，如果分散相是“油”，乳化剂与油相亲和力强，HLB 值较小，但这种乳化剂与分散介质亲和力就弱，所以仍然不够理想。一个理想的乳化剂，不仅与油相亲和力强，而且与分散介质有较强的亲和力，实际上要同时兼顾这两方面要求，是做不到的，所以在实际应用时，往往把HLB值小的乳化剂与HLB 值大的乳化剂混合使用，可以得到满意的结果，这比用单一乳化剂效果好，在图 6-8 中定性地表示两者相互关系。

3．乳化剂对乳状液带电的影响：乳状液的液珠带电有利于乳状液的稳定，所以应当选用离子型乳化剂比较合适，并应注意与乳状液的电荷相同，以免引起电荷中和而破坏。

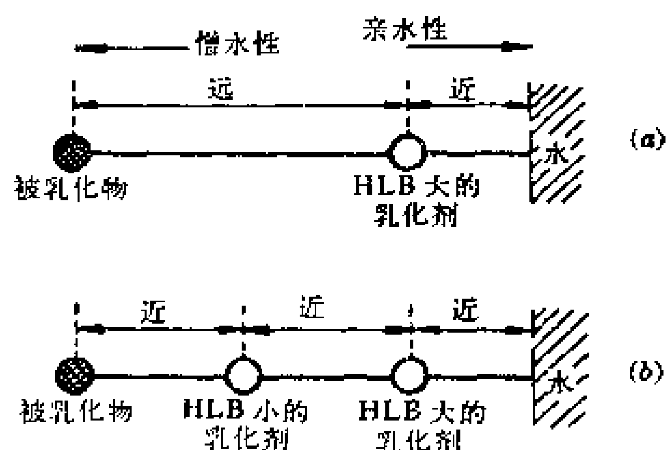


图 6-8 乳化剂配合使用原理图

(a) 乳化分散剂溶于水，但不能很好乳化的示意例子

(b) 用 HLB 值小的乳化剂将两者接连起来稳定乳化的示意图

4. 某些乳状液体系的特殊要求：在食品工业中的乳状液，乳化剂必须无毒，无特殊气味等。在纺织工业用乳化剂必须是不影响织物的染色，洗涤和进一步处理，有时因特殊需要，必须用某种乳化剂，但此种乳化剂的乳化效果不好，这时可选择另一种效果良好的乳化剂与其混合使用。

除上述几条外，乳化剂的选择主要是凭借经验，以及它的经济效果。

§6-6 乳状液的制备

要制备某一类型的乳状液时，除了选好乳化剂外还要注意乳状液的制备方式，就是采取什么途径把一个液体分散在另一液体中。在实验室中最简单的方式，就是用手震摇。经验证明，间歇震荡比连续震荡的效果好。两次震摇间隔时间以 10 秒为宜。但震摇过于激烈，或时间过长，效果未必更好，这可能是由于乳化剂吸附到新形成的液珠表面需要一定时间。倘若液珠在尚未稳定之前受到外界扰动，将使液珠相互碰撞的机会增多，而易于聚结。

用手震摇方式所制得的乳状液一般是多分散性的，液珠大小不一，其直径较粗，通常约在 50～100 μm 之间。这时因为在制备乳状液时，由于要形成巨大的界面需要能量，而一般的震摇往往不能将液珠分散得很细很匀，所以要制备更细的乳状液，就需要用特殊的设备，提供更激烈的震荡，这样才能得到更细的乳状液，以下是目前制备乳状液的几种常用方式。

1. 机械搅拌：用带有螺旋桨的具有较高速度的搅拌器，使两种液体剧烈搅拌而混合，这种方法设备简单，操作方便，是工业生产和实验室中最易实现的一种可行方式。但是由此法所制的乳状液分散度低，均匀性差，还容易混入空气。

2. 胶体磨：胶体磨的主要部件由固定子和转子组成，转子的速度一般为 1×10^3～2×10^4 转·分$^{-1}$(r·min^{-1})。所以在固定子与转子之间产生很大剪切力，靠这种力就可以乳化液体。操作时液体是从固定子与转子之间的隙缝中通过，隙缝的宽窄可以调节，最小达 0.001 in。

3. 均化器：将被乳化液体加压，从一可调节的狭缝中流过，以达到乳化的目的。均化器设备简单操作方便，主要部分是一个泵，可加压到 1000～5000 lb·in^{-2}。这种方式可得分散度高，均匀性好的乳状液，各种类型的均化器不同之处主要在于阀门设计。

4. 超声波乳化器：是实验室中常用的乳化方式，通常借压电晶体或磁致伸缩来产生超声波，在工业上，由于得不到大功率的超声波发生器，所以不能作为产生大量乳状液的手段。最近用哨子形喷头，可以得到很均匀很细小的稳定乳状液，它的构造是将液体从一小孔中喷出，射在一极薄的刀刃上，刀刃发生共振，其振幅和频率由刀的大小厚薄，及其他物理性质所控制。若频率足够高，液体在极其激烈的振动中将发生乳化。

以上所介绍的各种乳化方式的乳化效果并不一样，若将 50%

的油用某种非离子型表面活性剂作乳化剂，那么用各种不同型式搅拌进行乳化的结果如表 6-6 所示。

表 6-6　搅拌方式与颗粒分布

搅拌方式	粒子大小范围(μm)		
	1%乳化剂	5%乳化剂	10%乳化剂
螺旋桨	不乳化	3～8	2～5
胶体磨	6～9	4～7	3～5
均化器	1～3	1～3	1～3

实验结果说明搅拌器方式不同，乳化效率也不一样，而且对某一种体系用一种方式进行分散时，最多只能达到某分散度，企图利用延长时间的方法提高分散度是徒劳的。从乳化全过程来看，仅在开始一段时间内分散度随时间增加，达到一定时间后分散程度就不再改变了。

要得到分散很细的乳状液，还应注意到乳化剂浓度的影响。通常乳化剂浓度要在一个适应的浓度范围内，才会得到较好的乳化效果。

除了乳化工具外，乳化方法也很重要。就是要注意加料顺序、方式、混合时间等。如果方法使用恰当不必经过剧烈的搅拌混合就可获得稳定性良好的乳状液。通常用的有以下几种方法。

1. 转相乳化法：将乳化剂先溶于油中加热，在剧烈搅拌下慢慢加入温水，加入的水开始以细小的粒子分散在油中，是 W/O 型乳状液，再继续加水，随着水的增加，乳状液变稠，最后转相变成 O/W 型乳状液。也可将乳化剂直接溶于水中，在剧烈搅拌下将油加入，可直接得 O/W 型乳状液，如欲制得 W/O 型，则可继续加油，直至发生变型。用这种方法制得的乳状液液珠大小不匀，而且液珠偏大，但方法简单。

2. 自然乳化分散法：把乳化剂加到油中，制成溶液，在使用时，把溶液直接投入水中，就自发而成 O/W 型乳状液，有时还要稍加搅拌。农药乳状液，如敌敌畏乳剂就是以此法制得 O/W型乳状液。

3. 瞬间成皂法：将脂肪酸溶于油中，碱溶于水中，然后在剧烈搅拌下将两相混合，瞬间界面上生成了脂肪酸钠盐，这就是O/W型乳化剂。用这种方法制得的乳状液十分稳定，方法也较简单，只要搅拌就行。

4. 界面复合物生成法：在油相中加入一种易溶于油的乳化剂，例如司盘 60。在水相中加入一种易溶于水的乳化剂，例如吐温 80。当水和油相互混合，并剧烈搅拌时，两种乳化剂在界面上由于某种作用，形成稳定复合物，用这种方法所制得的乳状液也是十分稳定的。

5. 轮流加液法：将水和油轮流加入乳化剂内，每次少量加入，制备某些食品乳状液就是用此法。

以上几种方法以转相乳化法较差，乳状液液珠不仅粗，而且大小不匀，是不很稳定的乳状液，若混合后用匀化器或胶体磨再处理一次，就可得到均匀的乳状液。制备用皂类为乳化剂的稳定乳状液，以瞬间成皂法最好。如将此乳状液再用均化器处理一次，可得到最均匀而且最稳定的产品。

衡量乳状液质量的指标是多方面的，包括有粒子大小分布、分层速度、外观、粘度等。所以应当根据实际需要来挑选乳化方法。不能一概而论。

§6-7 乳状液的不稳定性：分层、变型、破乳

从热力学观点来看，最稳定的乳状液最终也是要破坏的，只是方式和时间上的差别而已。乳状液的不稳定性表现为：分层、变型

和破乳。每种形式都是乳状液的破坏的一个过程，它们有时是相互关联的，例如：分层往往是破乳的前导，有时变型可以和分层同时发生。

乳状液分层并不是真正的破坏，而是分为两个乳状液，在一层中分散相比原来的多，在另一层中则相反。如牛奶的分层是常见的现象，它的上层是奶油，在上层中乳脂（分散相）约占35%，在下层中约为8%。

不能用 Stokes 公式来描述分层速度，因为它仅能表示一个液珠移动速度。而乳状液的分层是整体的，其分层速度，是分散相重心移动速度。如果乳状液有 n_i 个半径为 a_i 的液珠所组成的体系，每个液珠的质量是 $\frac{4}{3}\pi a^3\rho_i$，ρ_i 是液珠密度，在每一个长管中分散相重心的速度为

$$u=\sum_i \frac{1}{V}\cdot\frac{4}{3}\pi a_i^3 n_i v_i \qquad (6\text{-}3a)$$

式中 $V=\sum_i \frac{4}{3}\pi a_i^3 n_i$，是分散相的总体积，$v_i$ 为半径为 a_i 的液珠下降速度，将 Stokes 公式代入，即得

$$u=\sum_i \frac{8}{27V\eta} g n_i a_i^5(\rho_1-\rho_2) \qquad (6\text{-}3)$$

如果所有液珠都一般大，上式就转变为Stokes公式。ρ_1 和 ρ_2 分别为分散相和分散介质的密度，η 为介质粘度，g 是重力常数。严格地说，上式仅在无限大容器内才适用，因为按 Stokes 公式规定不应考虑容器壁和乳状液粒子之间的相互作用的影响。

有些乳状液需要加速分层，如从牛奶中分离奶油，就要采用高速离心机（6000 转·分$^{-1}$）。有时还可以加些试剂来加速分层，后者称为分层剂，例如电解质可以作为对天然橡胶的一种很好的分层剂。

变型是指在某种因素作用下，乳状液从 O/W 型变成W/O型，或者从W/O型变成 O/W型。所以变型过程是乳状液中的液珠的聚结和分散介质分散的过程，原来的分散介质变成了分散相，而原来的分散相变成了分散介质。

引起乳状液变型的因素有以下几种。

1. 乳化剂类型的变更：按楔形理论，乳化剂的构型是决定乳状液类型的主要因素，如果某一乳化剂从一种构型迭变为另一种构型的乳化剂就会导致乳状液的变型。例如用钠皂稳定的乳状液是O/W型的，加入足够量的二价正离子（如 Ca^{2+}、Mg^{2+}等）或三价正离子（如 Al^{3+}）能使乳状液变成 W/O 型。这是因为有下列化学反应：



$$2Na\cdot皂+Mg^{2+}\longrightarrow Mg\cdot皂+2Na^{+}$$

当多价正离子的量不多时，钠皂仍占优势，乳状液是不会变型的。只有当多价正离子相当多时，多价皂占优势，这时才能使乳状液变型。钠皂和多价皂相差不大时是乳状液的不稳定状态。因此要改变乳状液的类型，必须加入过量的多价正离子。

2. 相体积的影响：从相体积与乳状液的类型关系，已知当乳状液的内相体积占总体积 74% 以下的体系是稳定的，如果再不断加入内相液体，其体积超过 74%，内相将转变为外相，乳状液就发生变型，在日常生活和实验室内就是用这种简易方法来使乳状液变型。

3. 温度的影响：以脂肪酸钠作乳化剂的苯-水乳状液为例，假如脂肪酸钠中有相当多的脂肪酸存在，则得到的是 W/O 型乳状液，这可能是由于脂肪酸和脂肪酸钠的混合膜性质所决定。提高乳状液的温度，可加速脂肪酸向油相扩散的速度，在界面膜上的脂肪酸钠相对含量就提高，而形成了用钠皂稳定的 O/W 型乳状液。如降低温度并静置 30分钟，O/W 型乳状液又变成W/O型乳状液。

能使乳状液变型的温度称为变型温度，变型温度与乳化剂浓度有关，通常随浓度的增加而升高。但是当浓度达到某一定值时，变型温度就不再改变。其他皂类乳化剂也有这种现象，对此至今还难于圆满解释，或许是乳化剂的溶解度与温度有关的结果。

4. 电解质的影响：乳状液中加入一定量的电解质，会使乳状液变型。用油酸钠为乳化剂的苯-水体系是O/W型乳状液，当加入0.5 $mol \cdot L^{-1}$的NaCl后，就变成W/O型乳状液。其他类型乳化剂，也有相类似现象。现以水和苯与汽油和水两个体系为例，不同乳化剂的NaCl转向浓度如表6-7所示。

表6-7 不同乳化剂的NaCl转向浓度

油相	乳化剂(浓度)	NaCl浓度 ($mol \cdot L^{-1}$)	类型 无NaCl	类型 有NaCl
苯	硬脂酸钠(0.33%)	0.5	O/W	W/O
	油酸钠 (2%)	2	O/W	W/O
	环烷酸钠(0.1 $mol \cdot L^{-1}$)	1	O/W	W/O
汽油	硬脂酸钠(0.33%)	0.5	O/W	W/O
	油酸钠 (2%)	2	O/W	W/O
	环烷酸钠(0.1 $mol \cdot L^{-1}$)	1	O/W	W/O

如果在实验过程中仔细观察电解质的作用，则会发现加入电解质后，在水相和油相中都有部分皂以固体形态析出。若析出量小于20%就不会发生变型，只有析出量大于20%以后，乳状液才开始变型。在加入电解质的过程中，还可以看到水相中乳化剂有向油相中迁移现象，并在油相中析出，这说明加入电解质后，乳化剂的润湿性起了变化，油的润湿性比水稍强，所以形成了W/O乳状液。如果把固体滤掉，又得到O/W型乳状液。所以固体皂析出是乳状液变型的主要原因。高价金属离子的变型作用可以用楔形理论来说明。离子价数对变型所需电介质的浓度有很大影响，电

解质的变型能力可按以下次序排列:



$$Al^{3+}>Cr^{3+}>Ni^{3+}>Pb^{2+}>Ba^{2+}>Sr^{2+}(-Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+})$$

这个结果表示变型现象,可能与中和双电层电荷有关。

电解质的变型作用,并没有普遍意义,用表面活性剂所稳定的乳状液,特别是对非离子型的乳状液影响不大。

破乳与分层不同,分层还有二种乳状液存在,而破乳是使乳状液的两相达到完全分离。破乳的过程分两步实现,第一步是絮凝,分散相的液珠聚集成团,各液珠皆独立存在,可以再分散, 所以是可逆的, 如果当介质比重相差很大可以加速这个过程的进行。第二步是聚结(coalescence),在团中各液滴相互合并成大液珠,最后聚沉分离。在乳状液内相浓度较稀情况下, 絮凝起主要作用。在高浓度时则聚结起主要作用。

由于破乳的第一步是分散相液滴相互接触发生絮凝, 所以可按扩散定律处理。若在单位体积内乳状液的粒子数为 n, 那么粒子消失速度为

$$-\frac{dn}{dt}=k_0 n^2 \tag{6-4}$$

由式(5-18d)得

$$k_0=16\pi aD \tag{6-4a}$$

D 为扩散系数, 已知 $D=\frac{kT}{6\pi\eta a}$ 粒子相互碰撞必须超过势垒 E^*时才会起作用,故

$$k_0=\left(\frac{8kT}{3\eta}\right)\exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) \tag{6-4b}$$

由式(6-4)得总粒子数 n 与时间 t 的关系式为

$$\frac{1}{n}=\frac{1}{n_0}+k_0 t \tag{6-5}$$

这是乳状液絮凝过程中最简单的关系式,聚结过程比较复杂,

不易用数学式处理，在絮凝后液珠表面仍具有相当厚的液膜，聚结速度很小，并保持恒定，当内相浓度超过90%，聚结速度便急剧上升，絮凝体内粒子n消失速度是指数性质，为

$$\ln n = -Kt + 常数 \tag{6-6}$$

聚结作用是乳状液液膜破裂造成的，膜的破裂则是界面上乳化剂分子定向位移的结果，所以液膜的界面粘度及弹性对乳状液的稳定性起着重要作用。

在工业生产中常遇到一些有害乳状液，如原油中的水(W/O)，工业污水(O/W)等，这就要求破乳来消除。破坏乳状液的方法有如下几种。

1. 加热：温度升高，使乳状液液珠的布朗运动增加，使絮凝速度加快。同时还能使界面粘度迅速降低，使得聚结速度加快，而更有利于膜的破裂，因此有人把升温作为一种人为的破坏力，以此来评价乳状液的稳定性。

另一方面，冷冻也能破乳，也可用来评价乳状液的稳定性。但是如有足够多乳化剂所制成的乳状液，或者效率较高的乳化剂都能使乳状液在相当低的温度下仍然保持稳定。

2. 高压电破乳：高压电场的破乳比较复杂，不能只看作扩散双电层的破坏，在电场下液珠质点可排成一行，成珍珠项链式，当电压升到某值时，聚结过程在瞬间完成。从现场的原油脱水效果来看，电压必须升到某值后才会有破乳效果，在相同电压下直流电要比交流电好。通常用的破乳电场强度是$2000\mathrm{V \cdot cm^{-1}}$以上。

3. 过滤破乳：当乳状液经过一个多孔性介质时，由于油和水对固体的润湿性的差别，也可以引起破乳，在油田常用草塔来对原油脱水破乳，草塔是用干草或木屑充填之塔，这些都是与水润湿很好的多孔性固体。

4. 破坏乳化剂：如用皂作乳化剂，在乳状液内加酸，皂就变成

脂肪酸，脂肪酸析出后，乳状液就分层破坏。其它乳化剂也可用类似方法，如将乳状液通过固体吸附剂层，乳化剂被固体吸附，乳状液就破坏了。

5. 电解质破乳：对于稀的乳状液，起稳定作用的是扩散双电层，加入电解质可破坏双电层，也能使乳状液聚沉，电解质的破乳作用还符合 Schulze-Hardy 规则。常用的电解质是：NaOH、HCl、NaCl 及高价离子。但如果高价离子与乳化剂生成另一类型乳化剂，则往往引起变型而不破坏乳状液。

6. 表面活性剂破乳：这是当前最主要的破乳方法，这种方法的原则是：选择一种能强烈吸附于油-水界面的表面活性剂，用以顶替在乳状液中生成牢固膜的乳化剂，产生了一种新膜，膜的强度可以降得很低，而有利于破乳。

原油破乳剂是聚氧乙烯，聚氧丙烯的嵌段共聚物，商品名称是 2070 或 4411 等，分子量高达数千。其聚氧乙烯基团较大，容易被吸附于界面，被吸附的分子大约是平躺在界面上，分子间的相互引力不大。新的界面膜厚度较薄、强度较差，因此易于破乳，表面活性剂的另一个作用是使界面上的物质起分散作用，使乳化剂离开界面而分散在液层中，如果是借固体粉末来稳定的乳状液，那么加入表面活性剂，使固体粉末为其中的一相完全润湿，而离开界面，进入另一相，从而破坏了保护层。

事实上在工业生产中的破乳很少采用单一的方法，总是几种方法综合使用。例如：油田要使原油破乳，往往是加热、电场、表面活性剂三者同时并举，有时还要加上草塔，这样的破乳效率可以很高，含水量可以低到万分之二以下。

§6-8 微乳状液

微乳状液的液珠大小一般在 8～80nm 之间，它是透明的或近

于透明的分散体系，制备微乳状液除了要加入较多的乳化剂外，还要加一些辅助剂，两者用量通常高达15～25%。对于以离子型表面活性剂作乳化剂时，可以用醇类(C_4～C_8)作为辅助剂。例如在苯、或十六烷烃中加入约10%油酸、在用氢氧化钾水溶液搅拌混合，得到浑浊的乳白色乳状液，然后逐滴加入正己醇($C_6H_{13}OH$)时加搅拌，当达到一定浓度后，就得到透明液体，这就是微乳状液[注]。

微乳状液的稳定性很高，还能自动乳化，长时间存放也不会分层破乳，甚至用离心机离心也不会使之分层，即使能分层，静止后还会自动均匀分散。用光散射、电子显微镜、超速离心机沉降等方法测定几种微乳状液的液珠大小，发现液珠大多数为球形或间有圆柱形，而且均小于100nm。显然，液珠越小，分布也越均匀。微乳状液的另一特点是低粘度，它比普通乳状液的粘度小得多。从这些性质来看，它近似于缔合胶体的胶束溶液。但从本质上看微乳状液不同于胶束加溶，其差异表现在如下几个方面。

1. 测定结果表明胶束比微乳状液的液珠更小，通常小于10 nm，并且不限于球形结构。

2. 制备微乳状液时，除需要大量表面活性剂外，还需加辅助剂。但是胶束溶液的表面活性剂的量只要超过临界胶束浓度以后，就有胶束生成，并具有加溶能力。

3. 只要有足够的表面活性剂，胶束水溶液可以互相混溶。但是微乳状液的油和水仅在某一范围内混溶。

因此微乳状液是介于一般乳状液和胶束溶液之间的分散体系，如果在一般乳状液中增加表面活性剂的量，并加入适当辅助剂，就能使一般乳状液转变为微乳状液。在浓的胶束溶液中混入

[注] Shinoda, Friberg, *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 4(1975)281.

一定量的油及辅助剂也可以使胶束溶液变成微乳状液。因此，微乳状液是胶束溶液和乳状液相互过渡产物，所以有人把微乳状液称为胶束乳状液。

关于微乳状液的成因有不同的观点，现将界面张力方面论点介绍于下:

Schulman 做了一个典型实验，测定含有KCl的油酸钾(10^{-2} $mol\cdot L^{-1}$)水溶液，与苯之间的界面张力，约为4.5 $mN\cdot m^{-1}$，当逐渐加入正己醇后，界面张力将随着下降，可达到零以致负值，见图6-9。界面张力与表面自由能之间的关系为

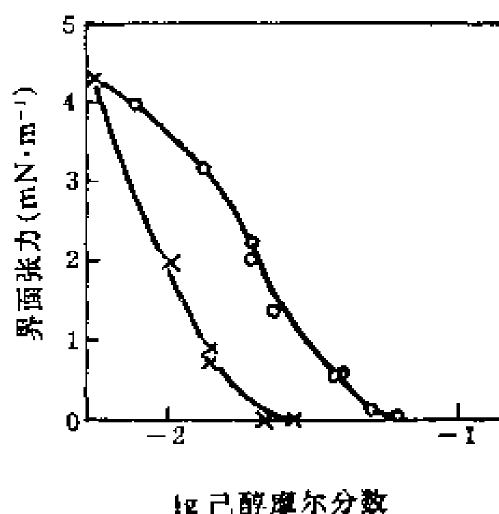


图 6-9 己醇在含有 0.5mol·L⁻¹(○所示)或 0.7mol·L⁻¹ (×所示) 的 KCl 油酸钾溶液与苯的界面张力关系曲线

$$\Delta G_A=\int_{A_1}^{A_2}\sigma(A)dA \tag{6-7}$$

既然界面张力为负值，表面增加时，$\Delta G_A<0$，这表明体系可释出自由能，(A_2-A_1)代表界面的增大，所以ΔG_A负值有利于自动乳化，使液珠越来越小。最后达到看不到液珠的透明乳状液，这就是微乳状液。

显然，正己醇的加入有利于自动乳化。若开始时界面张力为$\sigma_{水-油}$，当加入正己醇后，最终界面张力为σ_i，它可以是零，也可以是负值。按表面压定义

$$\pi=\sigma_{水-油}-\sigma_i \tag{6-8}$$

因为$\sigma_i\leqslant 0$，所以π的数值很高，有时可高达50 $mN\cdot m^{-1}$。在这样高的表面压下，表面活性剂的扩散是很快的。

Prince 认为辅助剂加入后，能与活性剂分子产生缔合作用，渗

入界面后，可使界面压力迅速增加。例如:在钠皂的活性剂中，加入醇后，界面压力从 15mN·m^{-1} 增加到 35mN·m^{-1}，这样也可获得负界面张力。所以体系的界面可以无限扩大，从而使油在水中的分散度提高，最终形成微乳状液。

微乳状液与普通乳状液的性质虽有很大差别，但对于乳状液的形成、类别等规律，在此仍然适用，例如乳化剂较易溶于油者形成W/O 型乳状液，较易溶于水者形成 O/W型乳状液。

近年来微乳状液有很大发展，尤其在石油开采中的第三次采油，用于提高采收率方面取得很大成绩，若用微乳状液驱油，采油率可提高 10% 以上，油层的岩石经过处理以后，可使渗透率最大提高到十倍，并可保持较长时间。目前油田所采用的胶束乳状液的"乳化剂"为混合型，例如:烷基苯磺酸钠与鱼油酰二乙醇胺及脂肪醇的混合物，纸浆皂与脂肪醇的混合物，以及仲烷基硫酸钠，与高碳酰胺的混合物等，其中用得最多的是价格低廉的石油磺酸钠与低碳醇(丙、丁、戊醇)的混合物。

§6-9 泡　　沫

泡沫是指气体分散在液体中的分散体系，气体是分散相，液体是分散介质。泡沫有两种，一种是气体以小的球型均匀分散在较粘稠的液体中，气泡表面有较厚的膜，这种泡沫叫稀泡沫，甚至有人把它称为"乳状液"。另一种泡沫是由于气体与液体的密度相差很大，液体的粘度又较低，气泡能很快地升到液面，形成气泡聚集物。气泡聚集物是以少量液体的液膜隔开的多面体气泡单位所组成。这种泡沫叫浓泡沫。本章将着重讨论浓泡沫。泡沫的性能决定于液膜，液膜的性质越稳定则泡沫的寿命也愈长。所以研究液膜性能是讨论泡沫的主要内容。

纯液体是很难形成稳定泡沫的，因为泡沫中作为分散相的气

体所占的体积百分数一般都超过了90%，占极少量的液体作为外相被气泡压缩成薄膜，是很不稳定的一层液膜，极易破灭。要使液膜稳定，必须加入第三种物，即所谓起泡剂，最常用的起泡剂是表面活性剂，现将常见的几类起泡剂介绍如下。

1. 表面活性剂类：这是常见的起泡剂，例如十二烷基苯磺酸钠、十二醇硫酸钠以及普通的肥皂等，都有良好的起泡性能。这类物质的溶液，表面张力很容易达到 $25mN\cdot m^{-1}$ 左右，这样低的表面张力无疑是良好起泡作用的主要因素，同时这类分子在液膜上下两侧的气-液界面作定向排列。伸向气相的碳氢链段之间的相互吸引，使活性剂分子形成相当坚固的膜。同时伸入液相的极性基团由于水化作用，具有阻止液膜液体流失的能力。这些性质对泡沫稳定性起着重要作用。

2. 蛋白质类：例如蛋白质、明胶等，对泡沫也有良好的稳定作用。这类物质虽然降低表面张力的能力有限，但是它可以形成具有一定机械强度的薄膜，这是因为蛋白质分子间除了范德华引力外，分子中的羧酸基与胺基之间有形成氢键的能力。所以由蛋白质生成的薄膜十分牢固，形成的泡沫也相当稳定。但是这类起泡剂易受溶液 pH 的影响，并有老化现象。

3. 固体粉末类：象炭末、矿粉等细微的憎水固体粉末，常聚集于气泡表面，也可以形成稳定泡沫。这是因为在气-液界面上的固体粉末，成了防止气泡相互合并的屏障。同时附在液膜上的固体粉末，形状各异，杂乱堆集，这就增加了液膜中液体流动的阻力，也有利于泡沫的稳定。

4. 其他类型：包括非蛋白质类的高分子化合物如：聚乙烯醇、甲基纤维素以及皂素、某些颜料等。其中皂素是最早使用的一种起泡剂，只要在0.005%左右就能形成稳定性良好的泡沫。高分子起泡剂的作用与蛋白质有类似之处，但没有蛋白质的那些缺

点。染料所以能够对泡沫有稳定作用，可能是因为在气-液表面上形成了多分子层的吸附膜。

综上所述，各类起泡剂的一个共同特点是：必须在气-液界面上形成一个坚固的膜。

起泡剂必须在一定条件下，才有良好的起泡能力，如搅拌，吹气等。而且形成泡沫以后不一定有很好的稳定性，或者叫泡沫的持久性。例如肥皂产生的泡沫持久很好，而烷基苯磺酸钠虽然比较容易起泡，但持久性差。为了使生成的泡沫能够比较稳定，往往在表面活性剂的配方中加入一些辅助表面活性剂，称之为稳泡剂。常用的稳泡剂叫尼纳尔(月桂酰二乙醇胺)。在十二烷基苯磺酸钠，或十二醇硫酸钠中加入少量尼纳尔，可以得到相当稳定的泡沫。十二烷基二甲基胺的氧化物[$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2{=}O$]亦是常用的稳泡剂，其效率超过尼纳尔。

习惯上，人们往往认为起泡能力强的洗涤剂，其洗涤能力也好，其实并非如此。因为表面活性剂的泡沫生成能力，和洗涤、润湿等其他性能，没有直接关系。例如：非离子型表面活性剂的起泡性能远不如普通的肥皂，但去污能力很强。所以泡沫不能作为衡量表面活性剂的唯一标准。

§6-10 泡沫液膜的性能

泡沫的液膜与乳状液的液膜有相似之处，但是两者本质上是不同的。从外表看，乳状液的内相是液体，呈球形，泡沫的内相是气体，呈多面体结构。但是泡沫的液膜所占体积百分数很小，又是暴露在气体中，所以液膜的物理性质是决定泡沫各种性质的主要依据。

若在肥皂水溶液的表面，在垂直方向上小心地拉起一个液膜。为了避免液膜的蒸发，假定是在饱和蒸气压下进行的。起初液膜

还相当厚，在地心引力作用下，液膜中的液体向下流动，液膜变得越来越薄，当膜的厚度达到几个微米时，即使粘度不大的液体，膜的中间层的流动也变得十分缓慢，最终液层停止流失，这种液膜就是形成泡沫的骨架。

泡沫中液膜的液体流失，是由地心引力和气泡相互挤压结果。气泡的挤压力来源于液体分子间的相互吸引（即范德华引力）和曲面压力的影响，在泡沫中气相压力是均等的，但液膜中有界面的曲率，在平面状液体内的压力大于弯曲面内的液体压力，如图 6-10 表示有三个气泡的液膜分界平面的示意图。B 部分压力比 A 部分的来得高，所以 B 部分液体总是向 A 部分流动，使液膜不断变薄，由于有阻力存在，膜达到一定厚度后就暂时平衡了。从曲面压力来看，要成为稳定泡沫，膜之间夹角应当是 120°最稳定，因为那时图 6-10 中 A、B 之间的压力差最小。所以在多边形泡沫结构中，大多数是六边形结构，就是因为这个角度最稳定。

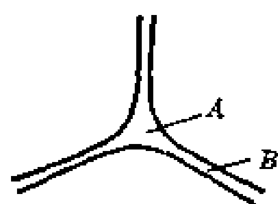


图 6-10

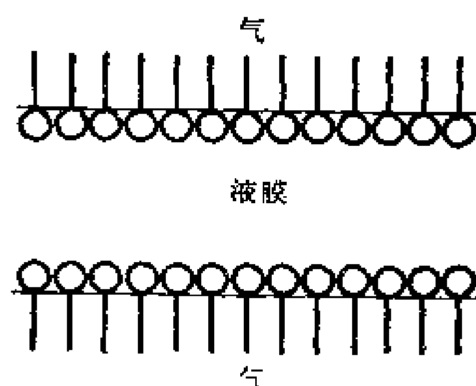


图 6-11

上述对液膜性质的讨论，必须有起泡剂存在，否则是成不了膜的。因为膜与气体的接触面很大，液体极容易挥发。有了作为起泡剂的表面活性剂就要发生活性剂在界面上吸附，由于气泡膜有内外两个气-液界面，膜上就形成活性剂的双吸附层，如图 6-11，这种双吸附层对膜至少有以下几个作用。

1. 由于吸附层的覆盖，膜中液体不易挥发。

2. 活性剂亲水基团对水的吸引，使液膜中水的粘度增大，不易从双吸附层中流失，使液膜保持一定厚度。

3. 活性剂分子亲油基团之间的相互吸引会增高吸附层的强度。

4. 对于离子型活性剂，亲水基团在水中电离，活性剂离子端带有相同电荷的相互排斥，阻碍着液膜变薄。

这些因素都有利于阻碍液膜变薄，使得泡沫稳定。

§6-11 泡沫的稳定性

泡沫的起泡能力和泡沫的稳定性是两个不同概念，起泡能力是指液体在外界条件作用下，生成泡沫难易的程度，表面张力越低越有利于起泡，通常加入表面活性剂，即可达到此目的。泡沫的稳定性是指泡沫生成后的持久性，即泡沫的"寿命"长短，液膜能否保持恒定是泡沫稳定的关键，这就要求液膜有一定强度，能对抗外界各种影响而保持不变。影响液膜强度的因素有以下几种。

1. 表面粘度

表面粘度是指液体表面上单分子层内的粘度，不是纯液体粘度，液体内部的粘度叫体粘度。如果液体的体粘度很高，也可以获得较稳定的泡沫，但远不如表面粘度的影响大。

表面粘度通常由表面活性分子在表面上所构成的单分子层产生的，它的物理意义和测定方法可参照§3-9。蛋白质、皂素以及其他类似的物质水溶液有很高的表面粘度，所以可以形成相当稳定的泡沫。甚至有些泡沫的表面膜具有半固体或固体性质。这种泡沫是极不容易破灭的。

表6-8中列举几种常见表面活性剂的水溶液表面张力、表面粘度和泡沫寿命三者之间的关系。这些数据说明，凡是表面粘度

表 6-8 某些表面活性剂溶液(0.1%)的表面张力等性质与泡沫寿命的关系

表面活性剂	表面张力 ($mN \cdot m^{-1}$)	表面粘度 ($N \cdot s \cdot m^{-2}$)	相对透过性	泡沫寿命 (分)
TritonX—100	30.5	—	1.38	60
烷基苯磺酸钠	32.5	3×10^{-4}		440
E607L	25.6	4×10^{-4}		1650
月桂酸钾	35.0	39×10^{-4}	0.15	2200
十二烷基硫酸钠	23.5	2×10^{-4}	1	69
十二烷基硫酸钠 ($C_{12}H_{25}OH$ 0.001%)		2×10^{-3}	0.38	825

比较高的体系，所形成的泡沫寿命也较长。可是表面张力低的体系并不是泡沫稳定体系。所以泡沫的表面张力小是形成泡沫的重要条件，并非必要条件。

实践证明，在作为起泡剂的表面活性剂中加入一些少量极性物质，可以提高泡沫的稳定性，这种物质叫稳泡剂。稳泡剂不仅是增加泡沫寿命，主要是使表面粘度升高，如在十二烷基硫酸钠溶液

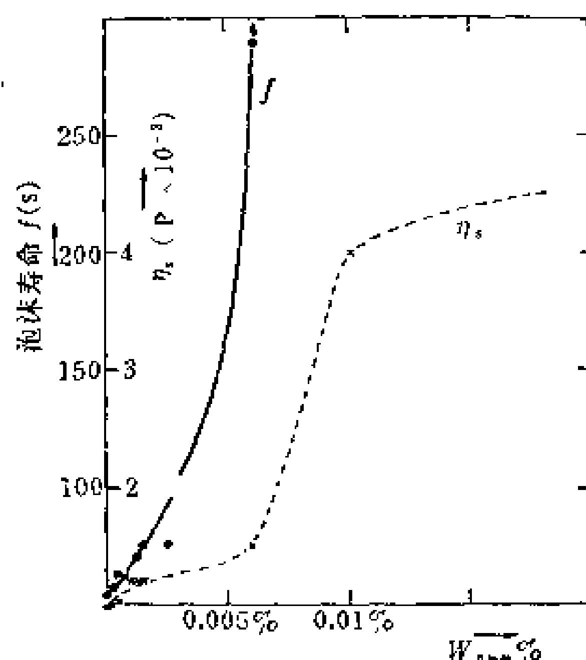


图 6-12 pH=10, 0.1%月桂酸钠中加入 0.01%月桂醇后泡沫寿命和表面粘度η_s

中，加入少量十二醇，结果见图6-12。在加入稳泡剂后，泡沫寿命急剧增加，与此同时表面粘度也会相应增加，但在较高浓度时，表面粘度近于不变，此时表面粘度并不是泡沫稳定性增加的主要因素。而高的表面屈服值（使表面膜液层开始"流动"时所需要的力）以及表面膜的其他流变性能可能是其主要因素。

表面上被吸附分子之间相互作用的强弱是决定膜强度的内在原因，例如蛋白质是很好的起泡剂，因为这些大分子在表面上氢键相互吸引力非常强，因此所形成的泡沫稳定性也很高。在同一类表面活性剂中，具有较多的分枝结构之间的相互吸引力比直链的憎水基团要差，因此所形成的泡沫稳定性也差。所以常常用直链的脂肪酸皂来作为起泡剂。

稳泡剂能增加泡沫寿命的原因也就是分子间引力加强了，加稳泡剂后，它与起泡剂在膜上生成混合膜。两种分子间的相互作用要比同种分子间的作用力强。象十二烷基硫酸钠水溶液中加入少量月桂醇，使膜的强度增大了，这可能是由于除了在碳氢链之间存在有相互引力外，在极性基团处还可能发生氢键的结合，也可能是月桂醇分子插入表面吸附层内，加大了活性离子($R_{12}SO_4^{-1}$)之间的距离，减弱了同性离子之间的相互排斥力，有利于增加膜的强度。

表面粘度无疑是生成稳定泡沫的重要条件，但也不是唯一的，而且常常有例外。例如：十二酸钠溶液表面粘度并不高，但是由此而生成的泡沫却很稳定。有时有些能生成泡沫的溶液，如设法增加其表面粘度，却反而降低了泡沫的寿命，这可能是因为表面粘度太大，表面膜变脆，泡沫容易破裂的缘故。

2. 泡沫表面的"修复"作用——Marangoni 效应

将一小针刺入肥皂膜，肥皂膜可以不破，或将一小铅粒穿过膜后，肥皂膜也不破裂。这说明气泡膜有自己"愈合""伤口"的能力。

仅用表面张力或表面粘度的概念是不能解释这种现象的。

Marangoni 认为：当泡沫的液膜受外力冲击时，会发生局部变薄，变薄之处表面积增大，吸附的表面活性剂分子密度也减少，所以表面张力升高。因此表面活性剂分子力图向变薄部分迁移，使表面上吸附的分子又恢复到原来的密度，表面张力又降低到原来的水平。在迁移过程中活性剂分子还会携带邻近溶液一起移动，结果使变薄的液膜又增加到原来厚度。这种表面张力的恢复和液膜厚度的复原，其结果都是使液膜强度不变而维持泡沫稳定。

另一方面，从能量观点来看表面活性剂修复作用：把液膜扩张时，在表面上将降低活性剂浓度，并增大了表面张力，这是一个需要作功的过程。进一步扩张就要作更大的功。而把液膜收缩时，虽然减少了表面能，但要增加表面吸附分子浓度，这也不利于自动收缩。液膜的这种抗表面扩张和抗收缩的能力，也只有在表面活性剂的分子吸附于液膜时才会发生，纯液体是不具备这种修复性能的，所以不会形成稳定泡沫。

修复作用的宏观现象表现在液膜具有一定的表面弹性，能对抗各种机械力的撞击，保持气泡形态不变。

实验证明，表面活性剂的饱和溶液所形成的泡沫，稳定性反而较差，这是因为在修复过程中表面活性剂分子的迁移来自表面膜。如果浓度差别很大，溶质分子扩散得很快，液膜扩张部分所减少的活性剂分子可以很快得到补充，由于没有溶剂在表面上迁移，液膜变薄部分并未恢复到原有厚度，这样的液膜，机械强度很差，这就是为什么过浓的皂和洗涤剂溶液所形成的泡沫反而不如稀溶液泡沫稳定的原因。

至于活性剂浓度多大才能获得最稳定的泡沫？按上述讨论，似乎是溶液的表面张力 σ 与溶剂表面张力 σ_0 相差最大时所形成

的泡沫最稳定。其实不然，泡沫的最稳定点是在$\frac{d\sigma}{dc}$的最大值的浓度处，这可以用Gibbs吸附来说明。若用c对$c\frac{d\sigma}{dc}$作图，那么可以发现，在某一浓度c时，$c\frac{d\sigma}{dc}$值最大。实验结果表明，在这一活性剂浓度下，所得到泡沫是最稳定的。

修复作用还要求液膜有适当的粘度，如果粘度过大，不仅使液膜变脆，而且活性剂分子的移动阻力也增大，这对泡沫的稳定是不利的。

还有一个有趣的现象，就是存放一定时间的液膜比新鲜制备的液膜稳定。根据观察，膜的修复速度随膜的"年龄"而加快。产生这个现象的原因是表面活性剂溶液的表面张力随放置时间而逐渐下降，最后达到一个恒定值。这当然也有利于表面活性剂分子的修复作用。至于为什么表面张力会逐渐下降，这个原因现在还不很清楚。

3. 液膜表面电荷影响

如果液膜的上下表面带有相同电荷，液膜受到外力挤压时，则表面上有相同电荷的排斥作用，可以防止液膜排液变薄。用离子型表面活性剂作起泡剂就有此特点，如用十二烷基硫酸钠作起泡剂，$C_{12}H_{25}SO_4^-$的基团排列在液膜的两边表面，使液膜带负电。Na^+离子则分散在液膜的中间，与$C_{12}H_{25}SO_4^-$离子组成了表面扩散双电层。当液膜变薄时，两边表面的静电排斥起着重要作用。当然这种作用也仅在液膜较薄时才有，因为在液膜较厚时是觉察不到的。

液膜中的电荷排斥力应当受到溶液中电解质浓度的影响，因为电解质浓度能影响表面电位的分布，直接影响到液膜斥力，Derjaguin[注]曾仔细测量了在不同电解质浓度下的油酸钠溶液的平衡

[注] Derjaguin, *Proc. second int. Congr. Surface Activity*, 1 (1957) 210.

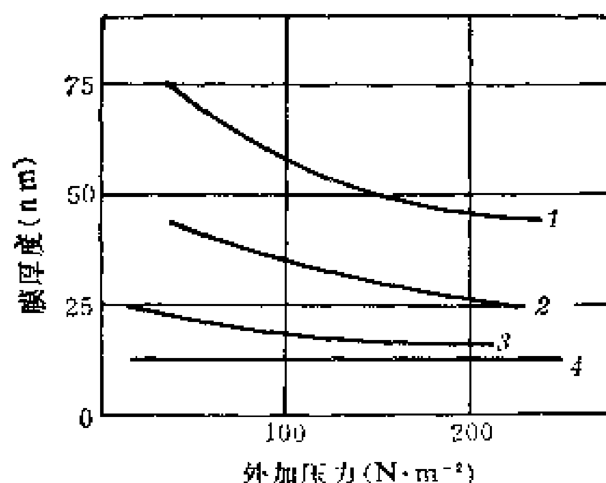


图 6-13 油酸钠溶液膜的厚度与外加压力的关系。NaCl 的含量为
1—10^{-4} mol·L^{-1}; 2—10^{-3}mol·L^{-1};
3—10^{-2}mol·L^{-1}; 4—10^{-1}mol·L^{-1}

膜厚度，从图 6-13 中的结果表明：平衡液膜厚度随电解质浓度的升高而变薄，这是双电层斥力减弱的缘故。液膜厚度与外界压力的灵敏性也随电解质浓度的升高而降低，在电解质浓度高达 0.1mol·L^{-1} 时，平衡液膜厚度为 12nm，几乎与外界压力大小无关。Derjaguin 认为这是油酸钠的水化层厚度为 6 nm 的关系。从别人的实验中也得到相同结果，这证实他们的实验是正确的。

4. 液膜透气性

新制备的泡沫其气泡大小是不均匀的。由于曲面压力的结果，小泡中的气压比大泡中的大，所以小泡中的气体会扩散到大泡中去，结果是小泡逐渐变小以致消失，大泡逐渐变大。由于存在曲面压力，最终所有气泡将全部消失。这在整个过程中液膜是依赖于气体穿过液膜能力大小而存在的，这叫液膜的透气性。通常可以用液面上气泡半径与时间变化率作为衡量液膜透气性的标准。表 6-8 列出几种不同表面活性剂与气泡的气体透过性关系。将透过性与表面粘度作一比较，可以看出，一般气泡透过性低的，其表面粘度就高，所形成的泡沫稳定性就好。

液膜的透气性与表面上吸附分子的排列紧密程度有关。排列得愈紧，则气体愈不易透过，这种膜就愈稳定。例如在十二烷基硫酸钠中加入少量的十二醇，其透气性就明显降低，这显然是因为加入十二醇后，加强了液膜中分子间相互引力的缘故。

综上所述，要使泡沫稳定必须具有较高的表面粘度、很强的"修复"能力及表面膜上的电荷排斥力。所以一种有良好的起泡稳泡的表面活性剂分子必须具备在吸附层内有比较强的相互吸引力，同时亲水基团有较强的水化性能。前者使液膜产生较强机械强度，后者可以提高液膜表面粘度。含碳原子较多的烃链可以有较大的相互吸引能力，象癸酸钠(C_{10})碳链较短，几乎不能产生稳定泡沫。而月桂酸钠(C_{12})和豆蔻酸钠(C_{14})由于烃链较长，相互吸引力较强，所以可得较稳定的泡沫。可是软脂酸钠(C_{16})和硬脂酸钠(C_{18})稳定泡沫的性能反而比月桂酸钠弱，这可能是过长的烃链会使活性剂亲水性减弱的缘故。

同理，十四烷基苯磺酸钠的稳泡性能最强，其次是十二烷基苯磺酸钠，烷基碳数在16以上和9以下的烷基苯磺酸钠稳泡性能很差。可以想象非离子型活性剂的稳泡性能很差。因为它既没有足够长的烃链，也没有很强的极性基团，更无法形成电离层，所以没有稳泡性能。

§6-12 消泡和消泡剂

有时由于液面上产生泡沫对生产过程极其不利，象化工生产过程中的蒸馏操作，如有机液体中产生泡沫，液体就会很容易溢出，而引起火灾。遇到这种情况就要求迅速消泡。凡是加入少量物质能使泡沫很快消失的，称为消泡剂，消泡剂大多数是表面活性剂。

消泡的方法通常有两大类：物理消泡法和化学消泡法。物理

消泡法就是改变产生泡沫的条件，而泡沫溶液的化学成分仍然保持不变的消泡方法。例如可以通过搅拌、变更温度、改变压力，进行离心以及采用紫外、红外、X-射线、超声波的照射等。

形成泡沫的气体对泡沫稳定性的影响也是十分明显的。如果气体对泡沫的表面能起溶解、或解离作用，就会使泡沫很快破裂。例如甲醇、乙醚等蒸气能使煤油、原油泡沫迅速破灭。二氧化碳的气体对蛋白质溶液的泡沫也有消泡作用。

化学消泡的基本原则就是采用化学方法消除泡沫的稳定因素。这就是在泡沫中加入化学药品，使之与起泡剂发生化学变化，以达到消泡的目的。例如用脂肪酸钠为起泡剂的泡沫可以加入酸或钙、镁盐类，使之生成不溶性的脂肪酸、或脂肪酸钙、镁皂，失去了起泡剂作用，使泡沫破灭。在工业生产上对消泡剂的要求是用量少、效率高、而且消泡迅速。

从消泡机理看，作为消泡剂的表面活性剂，在液面上应能取代（即挤走）起泡剂分子，所形成的液膜强度很差，不能维持液膜恒定，以达到降低泡沫的稳定性。根据这样的要求，作为消泡剂的表面活性剂必须具有：很强地降低表面张力的能力，极容易吸附在表面上，分子间相互作用不强，在表面上排列得疏松，因此分子应当是枝形结构的表面活性剂。

消泡剂在液面上铺展速度也能直接影响到消泡的效果，铺展速度越快，消泡作用就越强。例如 n-$C_3F_7CH_2OH$ 在十二烷基硫酸钠溶液表面上的铺展速度为 4.6 $cm \cdot s^{-1}$。而 n-$C_8H_{17}OH$ 的铺展速度是3.6 $cm \cdot s^{-1}$，所以前者对十二烷基硫酸钠的消泡效果要比后者好。

此外我们还可以根据表面张力的变化情况来推断消泡效果。从 Gibbs 公式知凡是在溶液表面吸附量越大的表面活性剂使溶液表面张力降低越多。例如在 0.4%十二烷基硫酸钠溶液中，加入消

泡剂磷酸三丁酯后，溶液表面张力就急剧下降，这表明消泡剂分子挤入了表面层，这种消泡剂是有效的。即使不能挤走十二烷基硫酸钠分子，由于消泡剂分子存在，阻碍了起泡剂分子迁移修复性能，也能降低泡沫的稳定性。

有效的消泡剂还应当在相当长时间内起作用，具有防止起泡剂复原的能力。但是不少消泡剂加入溶液后，经过一段时间就失去效力。产生这种现象的原因可能是作为起泡剂的表面活性剂的浓度已超过了临界胶束浓度，消泡剂就有可能被起泡剂所加溶而失去作用。消泡剂在开始时能起作用是因为在表面上铺展速度比起泡剂快，所以有消泡效果。当逐渐显示出加溶作用后，消泡效果才慢慢消失。

根据消泡作用的原理，消泡剂大致可以分成以下几类。

1. 醇类：是具有分枝结构的醇，如异辛醇、异戊醇，以及高碳醇（二异丁基甲醇）等。

2. 脂肪酸及脂肪酸酯类：大多数用于食品工业，如 Span 80，Span85 等常用于酵素、酪素、奶糖的蒸发，脂肪酸常用于许多发酵过程。又如豆油、蓖麻油等天然油脂也是良好消泡剂。

3. 酰胺类：如二硬脂酸酰乙二胺等多酰胺可用于蒸气锅炉内，作为防泡剂。

4. 磷酸酯类：磷酸三丁酯是最常用的消泡剂，通常溶于有机溶剂中，应用时把它加到水中使之混溶。它也用于有机溶剂内，常掺入润滑油中消泡。

5. 有机硅化合物：主要指烷基硅油，它是高效消泡剂，用量只要几个 ppm，其消泡效果就很显著，它也能用于非水溶液的消泡。

6. 其他类：各种卤素化合物，如氯化烃、氟化烃、四氯化碳等都可以用作消泡剂，其中用得最多的是含氟有机物。其他如不溶

于水的钙、镁、铝皂也可以作为消泡剂。

§6-13 乳状液和泡沫的应用

乳状液是应用最广泛的分散体系，无论在工农业生产和日常生活中都常常遇到乳状液，以下略举数例，作为乳状液应用的一个侧面。

1. 纺织工业方面：把各种天然或人造纤维纺成纱时，要防止断裂、减少纤维间粘附和静电效应，就要用O/W型乳状液处理。经处理后的纤维具有平滑、抗静电、润湿及防霉蛀等作用。乳状液中的油目前常用的是锭子油(占70%)，也有用天然动、植物油。乳化剂有聚氧乙烯烷基苯酚醚，或烷基磺酸钠等。

2. 制革工业方面：将油脂、高聚物等挤入鞣制后的皮革纤维内，可以提高皮革的牢度、柔软性、拉伸性能。但是皮革是亲水的，所以要使憎水的油脂进入皮革纤维内，必须制成O/W型乳状液。而且由于皮革表面带正电，因此乳化剂多为阴离子型，近来为了改善润湿性能也常用非离子型乳化剂。

3. 乳液聚合：大多数聚合反应是放热的，由于反应时温度升高，促进副反应发生而影响产品质量，如果将反应物制成乳状液就可以避免上述缺点。而且反应物分散成小滴后，表面积大散热快，温度可以保持恒定；所以高分子的聚合常采用乳液聚合反应。乳液聚合要比一般本体溶液聚合快 2～3 个数量级，聚合度也高；同时由于聚合适应的温度范围宽，故可以用温度来进行调节，所得产品分子量比较均匀，所以在工业上已大量采用。例如丁苯乳胶就是丁二烯与苯乙烯的共聚物。先用平平加和皂类制成乳状液，在较低温度下加入单体，然后升温到 40～60°C，反应 50小时后即成。其配方如下，其中数值为重量单位。

丁二烯 120，NaOH 0.6，苯乙烯 120，过硫酸钾（引发剂）

1.35，平平加 6.0，水 300，皂片 1.8。

4. 农业方面：为了使少量农药能均匀地分散在大面积的农作物上，达到成本低效率高的目的。杀虫剂一般都配制成乳剂后使用，通常是O/W型乳化剂，便于喷雾。防止苹果脱水常用石蜡乳液（O/W型）涂在其表面上，蜡膜厚度仅 1～2 nm。这使苹果易于保存。其他各种水果和蔬菜也都有防脱水问题，可以采用各种不同配方来处理。

5. 机械工业方面：高速切削所用的润滑油应当具有散热快，不沾工具以及能洗去切屑的作用。一般O/W型乳状液要比润滑油传热速度快三倍并具有上述优点。作为内燃机燃料的汽油和柴油也可制成乳状液（W/O型）来使用，可以节省燃料，含水量为10%左右。

6. 食品及医药方面：牛奶就是O/W型的稀乳状液，色拉和麦其淋是浓的乳状液。乳白鱼肝油也是O/W型乳状液，它使人们在食用时无油腻感。外用油膏多数制成O/W型乳状液，以便涂敷时在皮肤上易于分布，增快皮肤吸收。内服药也是以O/W型为多便于肠壁吸收。

7. 其他工业及化妆品：化妆品大多是乳状液，如雪花膏、冷霜、乌发乳等都是O/W型乳状液。不但外观漂亮，还可以降低成本。

铺路用沥青制成乳状液（O/W），可以降低粘度改善与石子的润湿性能，而且还可以在常温下铺路，既快又无刺激性。用以原油作为外相的油基泥浆来钻井，可以润滑钻头，防止堵塞油层。乳胶漆是用合成树脂代替油漆，用水代替有机溶剂，树脂以小团（0.1～1μm）分散在水中，这种漆完全无毒，施工方便、干燥快、保色好。是很有发展前途的涂料。

在工业生产和日常生活中泡沫也有广泛的用途，众所周知，

象泡沫灭火就是将 CO_2 制成泡沫，使火源与空气隔离，以达到灭火目的。在修面剃须时，必须涂上肥皂泡沫，这是因为泡沫有一定机械强度，可以抵抗变形和扩大表面，减少了胡子的揉曲性能，这样剃刀就容易刮掉胡子。最近在石油钻井工业中推广的低比重(小于1)泡沫泥浆，就是将泥浆制成“稀泡沫”，它可以在喀斯特地层进行钻井。因为泡沫的应用种类繁多，这里仅介绍以下三种最重要的用途。

1. 泡沫分离法：主要用来分离和提纯表面活性剂。只要混合物中各组分的表面活性不同，就可以用这个法将各组分分离。表面活性大的物质富集于首先形成的泡沫中，表面活性小的物质富集于最后形成的泡沫中，按段收集泡沫，就可以分离表面活性剂。象商品的十二烷基硫酸钠中，往往含有少量的十二醇，如果要除去十二醇，可以对此溶液不断通气使之形成泡沫。因为十二醇在气-液界面的吸附比十二烷基硫酸钠强烈，所以泡沫中所含的十二醇比溶液中多得多；如果将泡沫不断收集，就可以得到相当纯的十二烷基硫酸钠溶液。泡沫分离法还可以将含有碳氢链长度不同的表面活性剂混合物分开。链较长者首先吸附在泡沫的界面中，以后逐渐依次吸附链较短者。这种分离法与液体的分馏分离相似，称为泡沫分级分离。现在泡沫分离已推广到应用于提纯生物物质，例如可以用于提纯酶蛋白，提纯后的酶具有更高的活性。用甜菜制糖时，由于糖液中含有树脂、蛋白质等，会阻碍糖的结晶，用泡沫分离法可将杂质随泡沫除去，使蔗糖的精制易于进行。

2. 泡沫浮选：就是利用泡沫对低品位的矿石进行浮选，使其中有用的成分提高。其方法是先将矿石粉碎到一定大小，然后加水制成矿浆。加入药剂充分搅拌，通入空气，使之形成泡沫。矿粉中某些有用成分附着在气泡上，漂浮在矿浆表面，其他成分则沉积于底部，因此有用的矿粉随泡沫不断移走，留下矿渣，矿物的品位就

相应地提高了。

浮选药剂一般可分为三大类：起泡剂、捕集剂和调节剂。最常用的起泡剂有松节油、醇类（$C_5 \sim C_8$）以及吡啶硫酸盐等；对这一类药剂的要求是只要起泡效果好，价格便宜就可以了。捕集剂通常分为两大类：含硫化合物和不含硫化合物。前者为"黄药"（$R—O—\overset{\overset{S}{/\!/}}{C}—SM$）、"黑药"（二硫代磷酸盐）及"白药"（二硫苯脲）等，用于金属硫化物矿的浮选，使硫化金属表面变为憎水性，易于随气泡浮起。不含硫的捕集剂用于非硫化矿和非金属矿，如贫铁矿、磷灰石、萤石、石英及长石等，常用的是脂肪酸及其盐、长链烷基胺及其盐等。捕集剂的主要作用是借强烈吸附于矿物表面，使它形成憎水表面，易于浮选分离。调节剂也是一种表面活性剂，可以对捕集剂起促进和抑制作用，以达到对混合矿物进行选择浮选的目的。实际上调节剂可以属于捕集剂，起着改变矿物表面性质的作用。

3. 离子浮选：它是利用泡沫对溶液中电解质离子进行分离。起泡剂为离子型表面活性剂，它在气-液界面上吸附，形成了憎水基团向着气相作定向排列，离子层在液相中；它对相反电荷离子有库仑引力，而且对不同的异电荷离子其吸引力也不一样，这就可以把溶液中某些离子随所形成的泡沫而分离开。特别是对于浓度很稀、含量很少，采用其他方法不易分离的物质用这个方法可以得到较好的效果。例如溶液中含有 $KAuCl_4$（$1\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$）和 $AgNO_3$（$1\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$）；可加入少量阳离子表面活性剂 [$C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_2\cdot HCl$] 使之形成泡沫，因为阳离子表面活性剂对 $[AuCl_4]^-$ 阴离子的吸引力很强，在泡沫中 $[AuCl_4^-]/[Ag^+]$ 的比值可达 80。因此利用这个方法可以使金和银两种贵金属得到很好的分离。

近年来离子浮选得到极大重视。例如海水中含有许多重要元

素，如U、Au、Cu等，但是含量极低用其他方法不易提取出，只有用离子浮选法才比较合适。因此离子浮选作为微量元素的分离方法是很有广阔前景的。

第七章 流 变 学

流变学是研究物质在外力作用下流动与形变的科学，所以涉及范围很广，大至土木建筑、冰川的移动，小到细胞和微生物的蠕动。研究流变学有两种方法，一种是用数学方法来描述物体的流变性质，而不追究其内在原因。另一种是通过实验，从物体所表现出来的流变性质联系到物体内部结构的实质问题，后者就是本章所要讨论的课题。在胶体化学范围内的流变学，首先要明确有关胶体体系各种力学性质的名词概念，这些力学性质反映了胶体的内在微观结构。如果单从流变性质来揭示胶体内部结构，这是不可能的，因为胶体体系的流变性质不仅是单个粒子性质的反映，而且也是粒子与粒子之间以及粒子与溶剂之间的相互作用的结果。

由于流变学涉及面广，所以问题十分复杂，当前流变学的研究只停留在定性说明阶段。然而在工业上却有着十分重要地位，例如钻井泥浆、油漆、橡胶、塑料、纺织、食品等工业的产品质量，或工艺流程的设置，往往取决于它的流变性质。本章只讨论流变学的一些最基本的概念和现象，不涉及复杂的数学处理。研究的对象也仅限于固体分散在液体中的溶胶或悬浮体。

§7-1 粘 度

粘度是液体流动时所表现出来的内摩擦。为定量地表示某种液体的粘度的定义，作如下假设：若在两平行板间盛以一种液体，一块是静止的，另一块板以速度 v 向 x 方向作匀速运动，如果将液体沿 y 方向分成许多薄层，那么各液层向 x 方向的流动速度随 y

方向变化，如图 7-1 所示，用长短不同带有箭头、相互平行的线段表示各层流体的速度，这样的示意线段称为流线，液体的这种形变称为切变。若用速度梯度$\frac{dv}{dy}$来表示切变，这种切变也称为切速率，简称切速。它表示每层液体的流速 v 与距离 y 有关。为了维持某一切速率，则要对上面平行板施加一恒定的力 F，此力称为切力。若板的面积是 A，则切力与切速率应服从以下公式

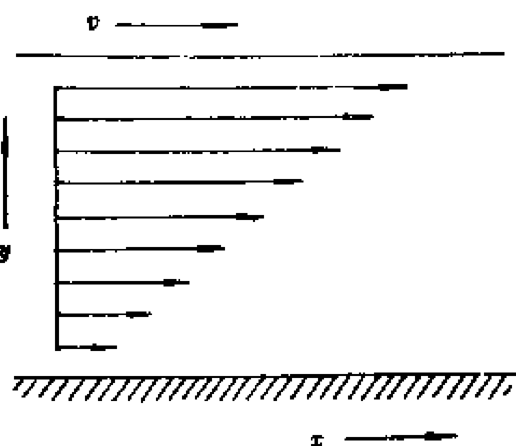


图 7-1　两平面间的粘性流动

$$F=A\cdot\eta\cdot\frac{dv}{dy} \tag{7-1}$$

令 D 表示切速率，τ 表示单位面积上的切力，则

$$\tau=\eta\cdot D \tag{7-2}$$

式中 η 为切力与切速率之间的比例系数，称为该液体的粘度。凡是服从这种简单比例关系的液体均称为牛顿液体，这种粘度称为牛顿粘度。

当距离为 1 cm 的流速变量是 1 $cm\cdot s^{-1}$ 时，即 $D=1\ s^{-1}$ 的速度梯度时，作用在 1 $(cm)^2$ 面积上的力为 1 dyn 的流体，它的粘度为1P（泊）。在室温下，水的粘度为 1cP（厘泊）（$\frac{1}{100}$P）。用国际单位为：$N\cdot s\cdot m^{-2}$（牛顿·秒·米$^{-2}$），1 P 为 0.1 $N\cdot s\cdot m^{-2}$。在工业上也有用“千克·秒·米$^{-2}$”作为粘度单位，它相当于 98.1 泊。

对于大多数纯液体，或者低分子的稀溶液，在一定温度下，η是一个定值，它不因 τ 或D的不同而异，所以切力与切速率的比例不变，它只与温度有关，这是牛顿液体的特点。

在上述体系中，处于稳定状态的流动称为层流，在同一层上各点的流速相同，不随时间而变。当流速超过某一限度时，层流就变为湍流，这时的液体流动就不再符合式(7-1)。因为湍流产生后就有不规则的或随时间而变化的漩涡产生，需要消耗更多的能量。因此式(7-1)只有在层流状态下切速率才有意义。

Reynold 曾提出一个无因次数来描述液体的流动状态，称为雷诺数。他认为无论什么液体，只要雷诺数相同，那么流体的流动状态就相似。雷诺数的定义为

$$\mathrm{Re.}=\frac{2vR\rho}{\eta} \tag{7-3}$$

式中 R 为管子半径，ρ 为液体的密度，v 为液体流速，Re. 数值超过某一数值时，层流就成为湍流。在比较细的管中，Re. 的临界值约为 1400～2000 之间。雷诺数可以用实验方法求得，例如水 ($\eta=$ 0.01 P)在 $R=0.01$ cm 的管子中流动，当 v 超过$\left(v=\frac{1400\times 0.01}{2\times 0.01\times 1}=\right)$700 $\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$以上时，就出现湍流现象。这个数值远较一般液体流动速度大。

以上讨论的是纯液体粘度，对有两相存在的溶胶或悬浮体，它们的 τ 与 D 的关系就比较复杂。因为粘度是液体流动时所消耗动量的一种量度，如果介质中有分散粒子，液体的流动推动粒子时要受到阻力，要消耗额外能量，因此粘度就增加了。若粒子间有相互作用，或粒子的不对称性结构等，都会产生干扰，此时粘度更大。现令 η 为分散体系(或溶液)的粘度，η_0 为分散介质(或纯溶剂)的粘度。在层流状态下，Einstein 根据流体力学推导得

$$\eta=\eta_0(1+k\phi) \tag{7-4}$$

对于球形粒子，$k=2.5$，则

$$\eta=\eta_0(1+2.5\phi) \tag{7-5}$$

式中 ϕ 是分散相在全部分散体系中所占有的体积分数。他推导时

用了以下假设。

(1) 分散粒子是球形的，它远大于介质的分子，但远小于容器；介质是连续的。

(2) 粒子是刚性的，完全为溶剂所润湿，而液体是不可压缩的。

(3) 分散相的含量很少，粒子间无相互作用。

(4) 溶液处于层流状态，没有湍流现象。

式(7-5)的结论是粘度只有分散相粒子占的体积分数所决定，与粒子大小、性质无关。说明粘度的增加只是因为溶剂受到干扰之故。

Eirich 是用玻璃小球的悬浮体来验证他的公式，发现当 $\phi<0.02$ 时，实验结果与式(7-5)十分相符，随后也有人用聚苯乙烯制成的小球，以及某些真菌、孢子的悬浮体等进行实验，其结果也符合式(7-5)。

如果分散相较浓，Einstein 公式就不适用了，因为液体流动时，分散的粒子会彼此间相互牵制，而引起粘度升高，最常见的公式为

$$\eta=\eta_0(1+a\phi+b\phi^2+\cdots) \tag{7-6a}$$

上式的各常数项 Simha 从理论上证得

$$\eta=\eta_0(1+2.5\phi+14\phi^2+\cdots) \tag{7-6b}$$

从实验结果求得的 b 数值在 5～8 之间。事实上任何粒子都有溶剂化，粒子的溶剂化层中的液体在运动中总是作为粒子的一部分，都应包括在 ϕ 项内。所以粒子愈小则溶剂化因素的影响也就愈显著。

讨论不对称粒子的悬浮体的粘度时，应注意到速度梯度场对粒子的定向作用。若粒子是棒形的，在某个速度梯度场中的情况如图 7-2 所示。在粘性液体流动时，必然存在速度梯度，流线与粒子之间的夹角为θ。既然粒子的两端处在不等速度场中，粒子又是

刚性的，所以必受一力矩作用，其大小与夹角 θ 及速度梯度 D 有关。此力矩在 $\theta=90^\circ$ 时最大，$\theta=0^\circ$ 时最小。如果没有其他因素影响，速度梯度将使粒子轴与流线平行。这种作用称作定向作用。

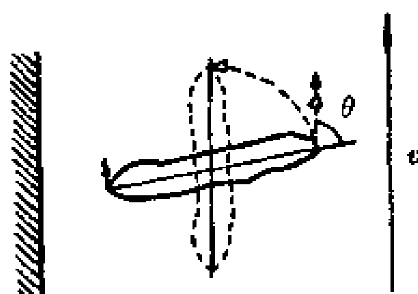


图 7-2 速度梯度场对粒子的定向作用

但是粒子具有布朗运动，使粒子在各个方向上成无序分布，这与定向作用恰好相反，这两种作用的强弱，将决定粒子的取向，对所有粒子而言，将有一个平均的取向。而粒子的取向对溶液粘度的影响有以下两种极端情况。

（1）极强的布朗运动：这时无论速度梯度大小如何，粒子均是无序取向，即无定向作用为主，所以这种情况下粘度是个定值。

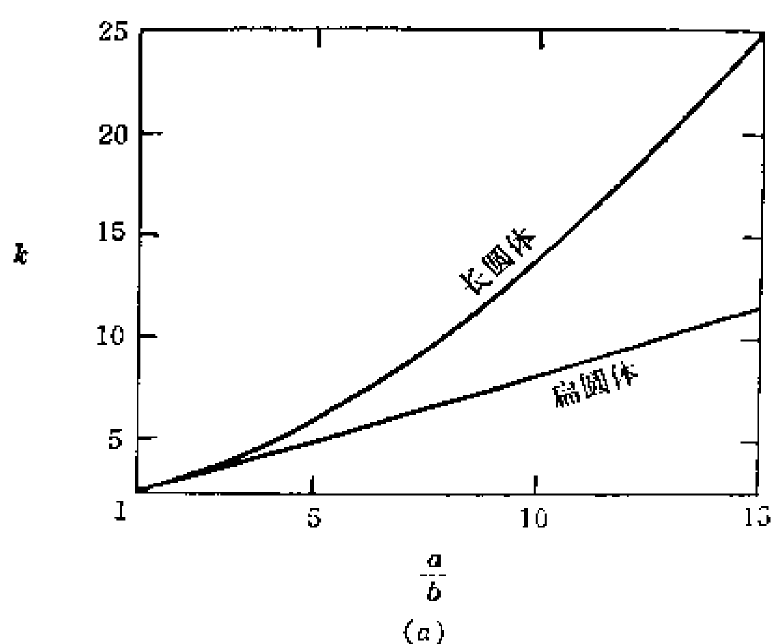
（2）速度梯度很大，它足以克服布朗运动的影响，粒子的长轴接近于和流线相平行。在极限情形下，即长轴无限长、速度梯度无限大时，粒子完全与流动方向一致，对液体的流动不会有干扰，因此溶液的粘度也是个定值。

上述两种情况仅仅是理想的，通常布朗运动是不很激烈的，不对称性粒子悬浮体的粘度随速度梯度增大而减小。

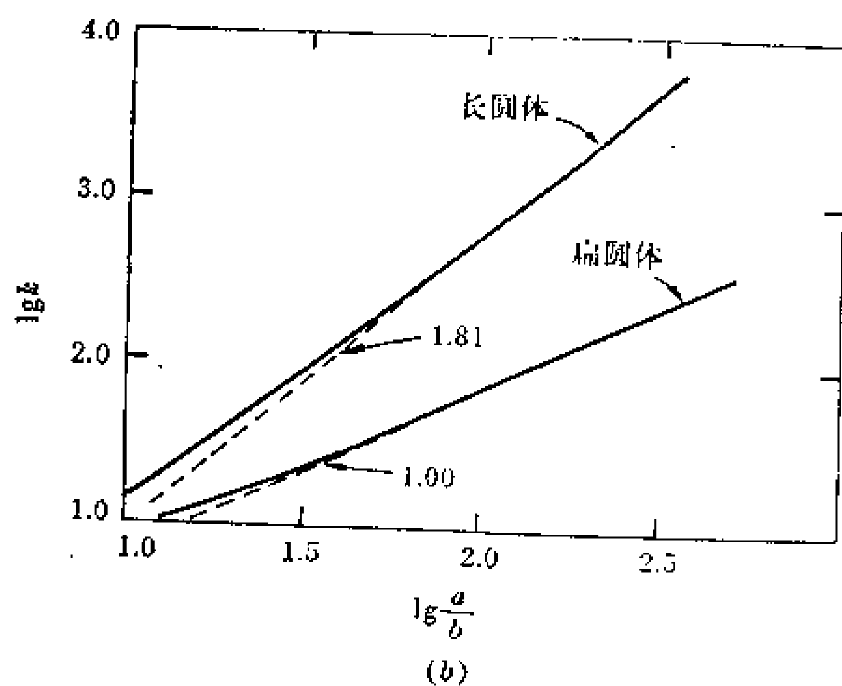
对于不对称性结构的粒子的分散体系，如果除了粒子形态非球形外，其他条件均符合 Einstein 公式的假设，则式(7-5)仍能用，但 $k\neq2.5$。Simha 曾假设在液体的流动非常缓慢的情况下，粒子的定向作用将予忽略，计算出一个棒形的长圆体粒子的悬浮液的 k 值

$$k=\frac{J^2}{15\left(\ln 2J-\frac{3}{2}\right)}=\frac{J^2}{5\left(\ln 2J-\frac{1}{2}\right)}+\frac{14}{15} \qquad (7\text{-}7a)$$

若为碟形的扁圆体粒子的悬浮体，k 值为



(a)



(b)

图 7-3 Simha 因子 k 值

(a) 在低轴比时的 k 值

(b) 在高轴比时的 k 的对数值

$$k=\frac{16}{15}\frac{J}{\tan^{-1}J} \tag{7-7b}$$

式中 J 是轴比, $J=a/b$。a 为粒子的长轴, b 为短轴。应当指出上述公式仅适用于 J 大于 10 的情况。

Simha 还计算了适用各种轴比的更复杂的公式，若将 k 与 J 作图, 图 7-3(a)是 k 与低轴比的关系。图 7-3(b)是 k 与高轴比的关系。如图中所示, 在高轴比的情况下, $\lg k$ 与 $\lg\frac{a}{b}$ 接近于线性关系，对于长圆体的 k 变化约为 $(a/b)^{1.8}$，对于扁圆体的 k 变化为 $(a/b)^{1.0}$。这个近似关系在合成高分子化合物（若为刚性）过程中是有指导意义, 可以估计所合成分子的大小。

如果分散相的粒子是带电的, 在切力的作用下, 流动时粒子与分散介质之间的相对运动会产生相对电位，这就需要外力来克服粒子表面电荷与双电层内离子之间的相互作用，从而使得粘度上升, 这种现象称为电粘效应。

Smoluchowsky 从数学推导得如下关系式

$$\eta=\eta_0\left\{1+2.5\phi\left[1+\frac{1}{\lambda\eta_0a^2}\left(\frac{\zeta\varepsilon}{2\pi}\right)^2\right]\right\} \tag{7-8}$$

此式条件与式(7-5)一样，λ 为分散体系的比电导，a 是溶胶粒子半径, 假设粒子是球形的, ε 为介质的介电常数, ζ 为溶胶粒子的电动电位。

对于高分子电解质而言, 除上述效应外, 主要是形态的影响。当电解质浓度较高时, 分子卷曲, 粘度下降。如果电解质浓度较低时, 则分子内斥力增加, 使链段伸展得很长，粘度就上升。所以影响高分子化合物溶液粘度的因素更为复杂。

§7-2　粘度的测定

测定体系的粘度是研究流变学的最基本的方法。测定方法有多种，如落球法、振动法、毛细管流动法和转筒法等。我们往往通

过体系的特点和实验的要求来决定实验方法。这里介绍两种常用的基本方法。

1. 毛细管粘度计——液体的管式流动

毛细管粘度计是测定液体粘度的最常用方法之一。其基本原理是在一定压力下，液体流过一定长度和半径的毛细管，测定它的流速，就能计算得液体的粘度。为分析其流动情况，设毛细管半径为R；长度为l，其两端压力差为p，驱使流体流动的力则应为$\pi R^2 p$。假如液体可以润湿管壁，管壁与液体间没有滑动，即$v(R)=0$；在毛细管中心v流动最快，所以在管中呈同心圆筒层流，见图7-4示

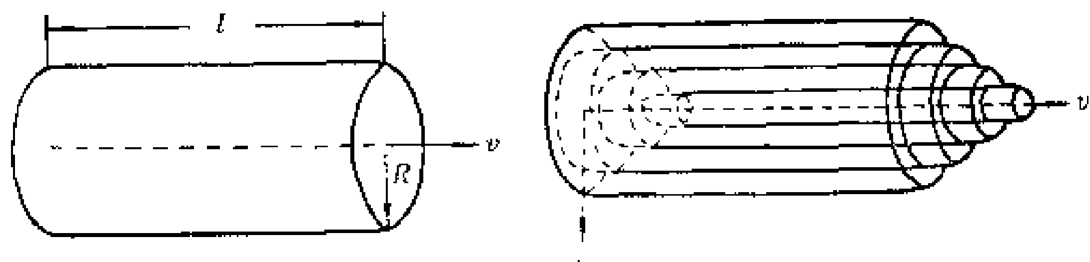


图7-4 管式流动模型

意图。如果是以均速流动，按式(7-1)，任何一液层的粘性阻力(即内摩擦力)应为$2\pi r l \eta dv/dr$，则管中流动应服从下式

$$\pi r^2 p + 2\pi r l \eta \frac{dv}{dr} = 0 \tag{7-9}$$

在毛细管中各层液体的流速为

$$v(r) = \int_R^r \frac{dv}{dr} \cdot dr = -\frac{p}{2l\eta}\int_R^r r dr = \frac{p}{4l\eta}(R^2 - r^2) \tag{7-10}$$

若在t秒钟内流出的液体体积为Q，则

$$\frac{Q}{t} = \int_0^R 2\pi r v dr = \frac{\pi p}{2l\eta}\int_0^R r(R^2 - r^2) dr = \frac{\pi p R^4}{8l\eta}$$

$$\eta = \frac{\pi p R^4 t}{8lQ} \tag{7-11}$$

上式为 Poiseuille 公式，若已知毛细管的半径R和长度l，根

据液体在t时间内流出体积Q就可以计算出液体的粘度。式(7-11)使用条件是

(1) 液体必须是粘性层流，而没有湍流，所以要控制流速，使雷诺数小于10^3。

(2) 液体在管壁上没有滑动，润湿性差的液体可能有滑动，所以不能测定润湿性差的液体，应用范围受到一定限制。

(3) 在毛细管出入口处两端的管径大小、液体的流速分布与管子中部并不相同，这就要影响液体的流速，需要进行相应的改正，这种改正叫末端校正。一般用$l\left(1+n\dfrac{R}{l}\right)$来代替式(7-11)中的$l$。$n$为仪器常数，由实验决定，如果$R/l\ll 1$时，末端校正可以忽略不计，所以实验室里的毛细管粘度计是又细又长。

(4) 使流体流动的压力差应当全部用于克服液体层间摩擦。实际上液体在流动时还需要得到动能，这部分动能的消耗也需要改正，通常叫动能校正。

动能校正是毛细管粘度计的主要修正项，尤其是在流速较大的情况下，必须予以考虑。每秒钟流出液体所得动能为

$$E=\int_0^R v\cdot\rho\cdot 2\pi r\cdot\frac{v^2}{2}dr=\pi\rho\int_0^R rv^3dr \qquad (7\text{-}12)$$

式中ρ为液体密度，将式(7-10)中的v代入得

$$E=\pi\rho\left(\frac{p}{4l\eta}\right)^3\int_0^R r(R^2-r^2)^3dr=\pi\rho\left(\frac{p}{4l\eta}\right)^3\frac{R^8}{8} \qquad (7\text{-}13)$$

令v_m是液体在管中等效平均流速，则

$$v_m=\frac{Q}{\pi R^2 t}=pR^2/8l\eta \qquad (7\text{-}14)$$

动能为

$$E=\pi\rho R^2 v_m^3 \qquad (7\text{-}15)$$

令Δp为消耗在液体动能的压力差，则

$$E=\Delta p\pi R^2 v_m$$

或 $$\Delta p=\rho v_{\mathrm{m}}^{2} \tag{7-16}$$
因此式(7-11)修正后为

$$\eta=\frac{\pi R^{4}t}{8lQ}(p-\Delta p)=\frac{\pi R^{4}pt}{8lQ}-m\frac{\rho Q}{8\pi l t} \tag{7-17}$$

式中 m 是动能系数，随毛细管两端处液体流动情况而异，但可由实验确定，m 的数值约为 1.2。

在实验室中最常见的毛细管粘度计有 Ostwald 型和 Ubbelohde 型两种，其构造如图 7-5 中(a)和(b)所示。要用毛细管粘度计来直接测定液体粘度的绝对值是有困难的，通常都是用已知其粘度的液体求出粘度计的仪器常数后，再用它来测定未知液体的粘度。其测定方法是：如图 7-5，液体自 A 管加入，从 B 管将液吸到 a 线以上，然后任其流下，并记录液面流经 a 到 b 线的时间，这时驱使液体流动的压力是液柱高的压力，但液柱高度是在 h_a 和 h_b 之间逐渐改变的，因此应取一个等效平均液柱高度 h_m，则式(7-11)变为

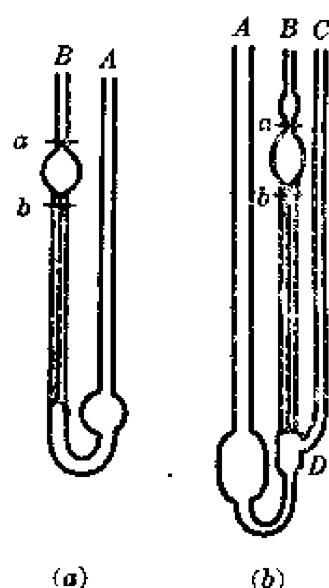


图 7-5　毛细管粘度计

$$\eta=\frac{\pi R^{4}h_{m}g\rho t}{8lQ} \tag{7-18}$$

式中 Q 为经 a 到 b 刻度间流过的体积，它与 h_m、R、l 等都由仪器所确定，与式中有关常数合并为仪器常数 k 则式(7-18)变为

$$\eta=k\rho t \tag{7-19}$$

为了确定仪器常数 k，可用已知粘度和密度的标准液体测定流过 a、b 线的时间 t、就可求得 k 值。

如需要进行动能改正，由式(7-17)和(7-19)得

$$\frac{\eta}{\rho}=At-\frac{B}{t} \tag{7-20}$$

式中 A 和 B 也是仪器常数，其数值可以用下述三个方法之一确定。

(1) 用一种其粘度已精密测定了的标准液体，在两个或两个以上不同温度下测定其流出时间。

(2) 用两种或两种以上的具有不同粘度的标准液体，在同一温度下测定其流出时间。

(3) 用同一种标准液体，在一个温度下，在 B 管处施加不同外压力时测定其流出时间。

在使用 Ostwald 式粘度计时，液体试样的体积每次都要相同，而 Ubbelohde 式粘度计却与液体的体积无关。当液体自 A 管吸到 B 管时，C 管是关闭的。让液体自 B 管流下之前，先开启 C 管，此时空气进入 D 球，毛细管下端液面随着下降。在毛细管内流下的液体，形成一个气承悬液柱，当它流出毛细管下端时，将沿管壁流下，这样与 A 管内液面高度无关，而且避免了出口处有湍流发生。

用毛细管粘度计测定液体的粘度比较简便，而且可以获得精确结果(从 0.01% 到 0.1%)。但必须严格控制温度，并滤去液体内的灰尘纤维等杂质。选择粘度计，使液体流过的时间在 100～120 秒以上为好，但时间过长也会引起误差。

毛细管粘度计适用范围很广，从 10^{-3} 泊的低粘度到 10^{6} 泊的高粘度各种流体都能测定，却不适用于粗分散体系。在工厂里广泛使用的毛细管粘度计是一种短管式粘度计，就是将一定体积的试样，流过一短的细管，从流出时间来求粘度，方法十分简单方便。如Engler 粘度计、Saybolt 粘度计、Ford 杯等。这些粘度计的构造大致相同。虽然操作方便，但误差较大，适用于精密度要求不高的

场合。

2. 转筒式粘度计——环形流动

转筒式粘度计适用范围很广，特别适用于粗分散体系。它的构造示意如图 7-6 所示，由两个同心筒构成，故全称应为同心筒转

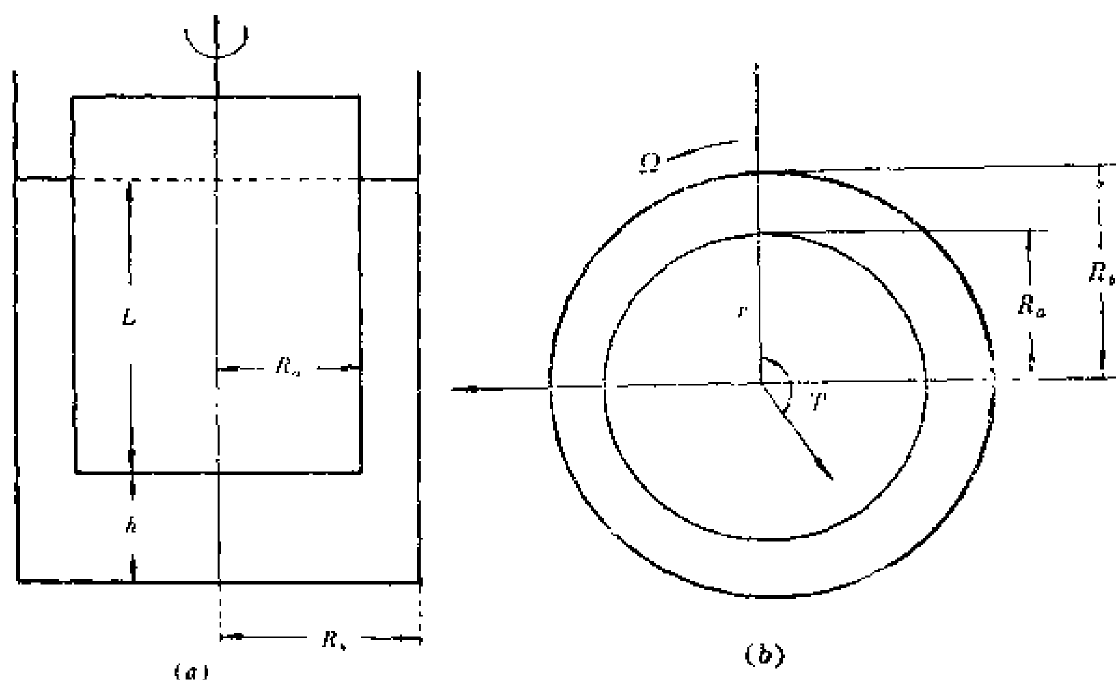


图 7-6 同心筒粘度计的构造示意图

筒粘度计。在两筒之间装入液体，外筒与内筒的半径分别为 R_b 和 R_a，液体浸没内筒的高度是 L，让外筒恒速旋转，其角速度为 Ω，因液体有粘度，内筒也向相同方向旋转，但有扭丝可将其扭回。当两力相等时内筒就不再转动，所以达到平衡时，扭丝的偏转角度 θ 将取决于液体的粘度，设在半径为 r 处的单位面积上的切力为$\tau(r)$，则

$$\tau(r)=\frac{T}{2\pi r^2 L} \qquad (7\text{-}21)$$

式中 T 为实验测得的转矩。在液层中半径为 r 处的角速度为 ω，所以切速率为 D(即速度梯度)，于是

$$D = r \cdot \frac{d\omega}{dr} = r \cdot \frac{d}{dr}\left(\frac{v}{r}\right) \tag{7-22}$$

式中 v 为切线速度，若所测液体为牛顿液体，在层流条件下

$$\tau = \eta D$$

$$r\frac{d}{dr}\left(\frac{v}{r}\right) = \frac{\tau(r)}{\eta} = \frac{T}{2\pi r^2 L\eta} \tag{7-23}$$

若液体完全润湿筒壁，无滑动现象，则有以下边界条件

$r = R_a$　　　　$v = 0$

$r = R_b$　　　　$v = \Omega R_b$

积分式(7-23)得

$$\frac{v}{r} = \int_{R_a}^{r} \frac{T}{2\pi r^3 L\eta} dr = \frac{T}{4\pi\eta L}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{r^2}\right)$$

$$\omega = \frac{T}{4\pi\eta L}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{r^2}\right) \tag{7-24}$$

当 $r = R_b$ 时，则

$$\Omega = \frac{T}{4\pi\eta L}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{R_b^2}\right) \tag{7-25}$$

式(7-25)是转筒式粘度计的基本公式，称为 Margules 公式，与毛细管粘度计的 Poiseuille 公式相似，只适用于牛顿型液体。将式(7-25)整理后得

$$T = 4\pi L\left(\frac{R_a^2 \cdot R_b^2}{R_b^2 - R_a^2}\right)\eta\Omega$$

$$T = K\eta\Omega \tag{7-26}$$

式中 K 是仪器常数，T 可用扭丝偏转角度 θ 来代替，若用 θ 与 Ω 的关系来表示，则

$$\theta = K\eta\Omega \tag{7-27}$$

通常用已知粘度的标准液体求出仪器常数 K，然后再用此粘度计来测定未知粘度的液体。

以上讨论的公式也应满足这些条件：(1) 圆筒流体为层流，

(2) 流体为牛顿型，(3) 在圆筒表面无滑动，(4) 两个圆筒是无限长的。

这里假设液体只对内筒的侧面施以力矩，事实上是不可能的，两筒都有底面积，所以内筒所受的力应包括底部面上所起的作用力。因此必须考虑末端效应。在用已知粘度的标准液体校正时，末端效应已被包括在仪器常数内，则

$$K=4\pi(L+L^{*})\left(\frac{R_a^2\cdot R_b^2}{R_b^2-R_a^2}\right) \qquad (7\text{-}26a)$$

式中 L^*代表末端效应的校正项，与两筒底面积及间隙距离有关。通过改进仪器的构造可以消除或减少末端效应。例如可以使内筒侧面积远大于底部面积等等。

以上只介绍了转筒式粘度计的基本原理，在实际应用时，仪器的样式是多种多样的。例如，可以使内筒转动，并测定它的力矩，也可以外加力矩使其转动，然后测定内筒的转速等。转筒粘度计虽然构造复杂，但其优点是可以测定不同速度梯度下的粘度，故适用于非牛顿型的流体。

与转筒式粘度计相似的还有锥板型粘度计，仪器的构造示意图如图7-7。它是由一平板和一圆锥体组成，锥顶角接近于 180°。实验时平板固定，让圆锥体转动，其顶点刚好与平板表面接触。在间隙中装满待测液体。由于角度 ϕ 极小，约为2～0.5度，间隙的平均距离也极小，所以在不同半径 r 处的切速具有相同数值。而且末端效应也可以忽略不计，对非牛顿体系而言这种仪器十分理想。通过锥体的速度变化可以直接求得流变曲线。在半径 r 处的切

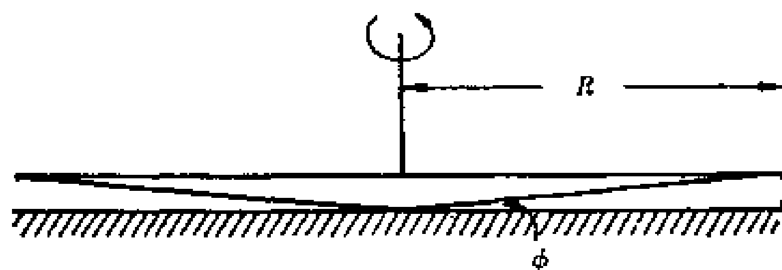


图 7-7　锥板粘度计结构示意图

线速度 $v(r)=\Omega r$。而这一点上的间隙宽度为 $r\tan\phi$。故在 r 处的切速为

$$D(r)=\frac{\Omega r}{r\tan\phi}=\frac{\Omega}{\tan\phi}$$

这样实际上切速与 r 无关，又因为 ϕ 很小，$\tan\phi\simeq\phi$，则

$$D(r)=\Omega/\phi$$

切速是切力的函数，$D(\tau)=f(\tau)$，所以在不同半径处的切力也相等，则转矩 T 为

$$T=2\pi\tau\int_0^R r^2dr \tag{7-28}$$

或

$$\tau=\frac{3T}{2\pi R^3}$$

式中 R 为旋转锥的半径。在某切速下的粘度应为

$$\eta=\frac{3T}{2\pi R^3}\Big/\frac{\Omega}{\phi} \tag{7-29}$$

以 Ω/ϕ 对 $3T/2\pi R^3$ 作图就能直接画出流变曲线。

§7-3 流 型

以上讨论的都是纯液体、低分子的稀溶液，或者分散体系的分散相含量很少的情况下的粘度。这些体系都属于牛顿型流体，牛顿体系的一个重要特点是体系的粘度与外加切力无关。但实际使用的大多数是浓的体系，比简单的牛顿体系复杂得多。

在流变学中常以切速 D 为纵坐标，切力 τ 为横坐标作图，在图中得到的曲线称为流变曲线，不同体系有不同的流变曲线，从曲线形状又可分为若干流型。牛顿型流体的粘度不随外界切力而变，是个常数，切力与切速成正比，流变曲线是直线，并且通过原点，即在任意小的外力作用下液体就能流动，用粘度这一数值就能表征牛顿体系的特性。

有些体系的粘度随切速的增加而减少，这种现象称之为切稀(shear thining)作用。还有些体系是粘度随外切力(或切速)的增

加而增加，这种现象称之为切稠(shear thickening)作用。根据实验总结，流变曲线共有四种流型，如图 7-8 所示：*a*牛顿型、*b*塑性型、*c*假塑性型和*d*胀性型体系。曲线上任何一点的粘度是这一点上切力与切速之比，也就是曲线上任意点的余切。我们称这种粘

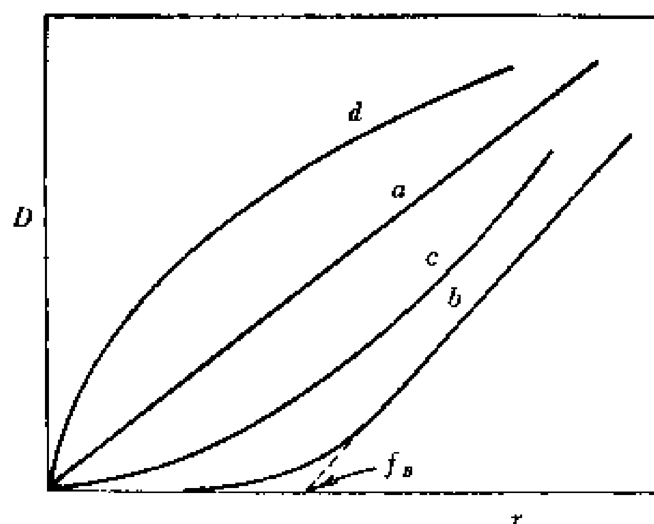


图 7-8 用转筒式粘度计测得的四种流型

a—牛顿型；　　*b*—塑性型；

c—假塑性型；　　*d*—胀性型

度为视粘度。

塑性体系和假塑性体系具有切稀作用，其原因是这种体系中分散相粒子以聚集态存在，当切速增加后，使聚集体破裂，其结果是自由移动的粒子增加，固定溶剂量减少，因此体系的视粘度降低。属于假塑性体系的有高分子溶液，淀粉溶液，乳状液等。塑性体系的切力必须超过某一数值以后才会发生切稀作用，能使体系开始流动的那一点切力称为“屈服值”(yield value)。属于塑性体系的有油漆、牙膏、泥浆等。

胀性体系具有切稠作用，这种体系并不罕见，例如揉面就有这样的经验，刚揉时面团很软，但越揉越硬，若将已经揉硬了的面团静置一段时间，再揉就没有以前结实了，但是再揉几下又硬了。这

个过程可以任意重复，许多色料在水中或有机溶剂中都有这种现象。

以下将对各种流型加以深入讨论。

§7-4 塑性体系

若一个物体所受的切力超过某一个限度，其形状的改变是永久的，则该物体便是可塑的，像制陶粘土及金属等均有此种性质。通常认为分散体系的可塑性质，是由不对称性粒子的网状形结构引起的，要使体系流动，必须破坏网状形结构。所以切力要超过屈服值以后，体系才开始流动，随着切力的增加，结构不断破坏，表现出来的视粘度也随着下降。所以通常认为只有悬浮体粒子浓度到彼此可以相互接触时，才会有塑性现象。

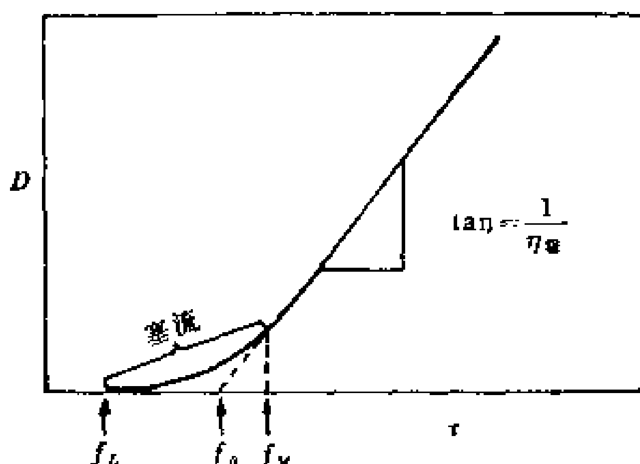


图 7-9 塑性体系的三个屈服值

根据 Houwink 意见，屈服值有三个，见图 7-9。第一个是体系开始流动的切力 f_L，称为静切力。第二个是直线部分的延长到 τ 轴上，称为动切力 f_B，或 Bingham 值。第三个是体系开始层流时之切力 f_M。这三个数值具有相应的物理意义，在实际生产实践中各起着一定指导作用。f_L 值不易测准，它和仪器的精密度及实验时间长短都有关系。f_M 的物理意义比较明确，可以看作粒子间

的结构完全折散，完全以单个粒子(或结构单元)出现在流动体系中。动切力 f_B主要用于塑性流动公式。

由流动形态来讨论这三种切力比较容易理解。由流变曲线来看切力超过 f_L 时，体系并非全部发生变形，而是在容器边缘地区发生变形，产生滑动。中间未发生变化的部分，仍按原来结构形式一起向前移动，这叫作塞流(plug flow)。随着切力的增加，塞流部分逐渐减少。到 f_M以后流动形式与牛顿型流体的流动一样，因此从牛顿公式可得塑性体的粘度公式

$$\tau - f_B = \eta_{塑} D \tag{7-30}$$

式中 $\eta_{塑}$称为塑性粘度，其数值是图中直线部分斜率的倒数。事实上，塑性流动是与分散相中粒子的相互接触有关，在一定的切力作用下，粒子间的拆散与重新结合两者速度处于某种平衡状态，此时呈稳定的流动。当切力增加以后，又达到另一平衡点。当切力超过某一数值以后，其拆散速度大于结合速度，D 与 τ 即呈直线关系。当切力移去以后，粒子间又重新结合，又恢复到原来的状态。

固体粒子浓度很大的体系叫浆状体(paste)，如牙膏、制陶泥坯等，浆状体中固体粒子对流动性的影响十分复杂。主要因素有：(1) 固-液两相间的体积比，(2) 固体粒子的大小，(3) 粒子的形状，(4) 固体粒子的聚结程度等。所以用不同的测定方法能得到不同形状的流变曲线。因为影响因素太复杂，目前还很难从理论上来说明，但一般有如下经验规律：$\eta_{塑}$以指数规律随固体粒子浓度的增加而升高，浓度是以体积百分比计。如以 $\lg\eta_{塑}$与固体的 $V\%$作图，得到一直线。屈服值 f_B 与固体的体积百分比浓度关系也是如此。至于粒子大小的影响，如固体的浓度不变，粒子越小则 $\eta_{塑}$就愈大。但是塑性粘度大的并非体系的粒子就很小。

Weltman 和 Green 研究各种色料在不同品种的油类介质中的 $\eta_{塑}$ 和 f_B 与浓度的关系，得到下列经验公式

$$\eta_{浆}=(\eta_0+A)\exp(Bc) \tag{7-31}$$

$$f_B=M\exp(Nc) \tag{7-32}$$

式中 A、B、M 和 N 都是经验常数，c 是粒子的体积浓度，η_0 为介质粘度。A 与粒子大小无关，其他经验常数则以指数规律随粒子半径的增加而下降。以上两个经验公式虽然能与实验结果符合，但是公式中各个常数的物理意义并不明确。例如炭黑、TiO_2、Sb_2O_3 等固体粉末的悬浮体，它们的 A 值均为负值。这意味着在低浓度时浆状物的粘度低于分散介质的粘度，这显然是不合理的。

§ 7-5 假塑性体系

这类体系是以图 7-8 的流变曲线 c 为特性，如羧甲基纤维素、淀粉、橡胶等高分子溶液均为假塑性体系，见图 7-10。这种流型的特点是：(1) 体系没有屈服值，流变曲线从原点开始，(2) 视粘度(切力与切速之比)随切速之增加而减少，所以粘度不是一个固定不变的常数。

若以粘度的对数值与切速的对数值作图，可以得一直线，其斜率在 0～1 之间，对于假塑性体系，此关系还较普遍，因此可以用指数定律来描述假塑性体系的流变性能

$$\tau^n=KD \tag{7-33}$$

式中指数 n 是常数，K 和 n 数值视不同液体而异。K 是液体稠度的量度，K 值愈大则液体愈粘，对假塑性体系 $n>1$。当 $n=1$ 时为牛顿体系。通常用 n 与 1 的偏离程度作为非牛顿的量度，与 1 相差愈大则非牛顿行为愈显著，其实 n 并不是个严格的常数，只有在很小切变速度范围内 n 才接近于常数值。

它的视粘度，用 η_a 来表示，在假塑性体系中 η_a 与切速关系为

$$\eta_a=\frac{d\tau}{dD}=\frac{K}{n}\tau^{(1-n)} \tag{7-34}$$

由式(7-34)可见，因为 $n>1$，所以视粘度随切力的增加而减少。这种现象可解释为：如甲基纤维素这一类的大分子都是不对称性的粒子，液体在静止时粒子可以有各种取向，当切速增加时，粒子将其长轴转向流动方向，切速越大则这种定向也越彻底，流动阻力也随之而降低，最终就完全定向排列，粘度就不会再变化了，D 与 τ 之间又成直线关系。此外，粒子的溶剂化也有影响。在切速作用下，粒子的溶剂化层会产生变形，起了减少阻力的效果。

絮凝了的溶胶也是假塑性体系，因为在切力作用下，絮凝物的结构为切力所拆散，因而粘度降低，如果完全拆散，粘度就不能进一步下降。在这种体系内存在着分散相的定向与不定向、或者拆散与聚结之间的平衡，若平衡所需的时间相当长，则这种体系就有触变性。至于体系有无触变性，目前尚无理论预测，只有经过实验才能决定。

§7-6 胀性体系

胀性体系与假塑性体系相反，视粘度随切力的增加而升高，图7-11是几种悬浮体的实验结果，是典型的胀性体系，将这些实验数据，用对数作图，其结果也都是直线关系，所以式(7-33)的指数律也能适用，但在胀性体系中 $n<0$。

胀性体系(dilatancy system)一词最早由 Reynold 提出，他发现有些固体粉末的高浓度浆状体在搅动时，其体积和刚性都有增加，故称之为胀性体系。产生胀性的原因是体系中粒子间排列很紧密，静止时粒子间液体占有空隙体积最小，搅动时粒子发生重排，使空隙的体积增加，所以体系的总体积有所膨胀。由于空隙增大，粒子接触处的液层量减少，液层间原有润滑作用相应减少，于是增加了流动阻力。

广义的胀性体系是：凡是视粘度随切速的增加而变大的所有

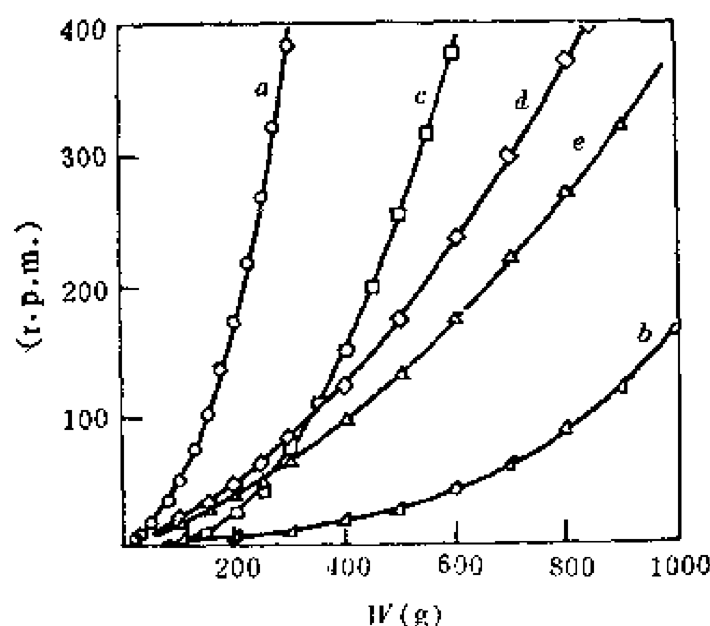


图 7-10　假塑性体系的流变曲线

$T=30°C$　　$D=0.95$(r.p.m.)(s^{-1})　　$\tau=1.74W$ (dyn·cm^{-2})
a—1% 木质素磺酸钠水溶液；　　b—2% 藻蛋白酸钠水溶液；
c—10% 藻蛋白酸钠水溶液；　　d—1.95% 甲基纤维素水溶液；
e—2.29% 甲基纤维素水溶液

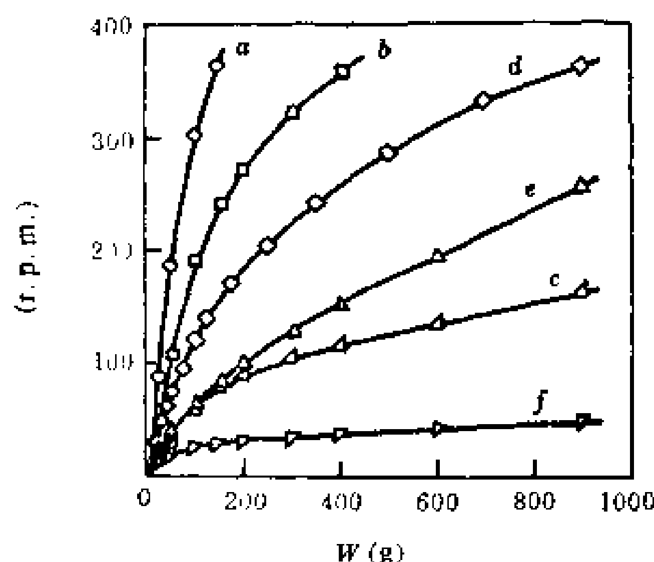


图 7-11　胀性体系的流变曲线

$T=30°C$, $D=0.25$(r.p.m.)(s^{-1}), $\tau=1.13W$(dyn·cm^{-2}), a—11.3% 氧化铁木质素磺酸钠水溶液；　b—1.7% 氧化铁木质素磺酸钠水溶液；c—12.4% 氧化铁木质素磺酸钠水溶液；　d—39.2% 硫酸钡木质素磺酸钠水溶液；　e—46.9% 淀粉乙二醇溶液；　f—50.8% 淀粉乙二醇溶液

体系，不论在切力作用下其体积有无胀大均称之为胀性体系。

Freundlich等研究了淀粉、SiO_2粉末的浆状体，认为要具有胀性特点的体系必须满足以下两个条件：(1)分散相的浓度必须相当大，并限于一个狭小范围内，约为42～45%。(2)粒子必须是分散的，不是聚结的。这两个条件是可以理解的。当切力不太大时，粒子是全散开的，如图7-12的示意。当切力增大后，有许多粒子被搅在一起，虽然此种结合并不稳定，但是增加流动阻力是完全可能的，搅动愈烈，这种暂时结合自然也愈多，阻力也愈大。如果分散相浓度太小，这种暂时性结构当然不易形成，也就没有胀性体的性质。浓度太大，粒子本来已经接触，搅动时内部变化不多，所以胀性现象也不显著。

胀性体系要求分散的粒子有很好的润湿性，不能形成絮凝物，所以要形成胀性体系可以在体系内加入一些分散剂、润湿剂或抗絮凝剂。显然在搅动时图7-12中右边的结构形式是很勉强存在的，所以停止搅动后粒子又呈分散状态了，粘度又降低了。

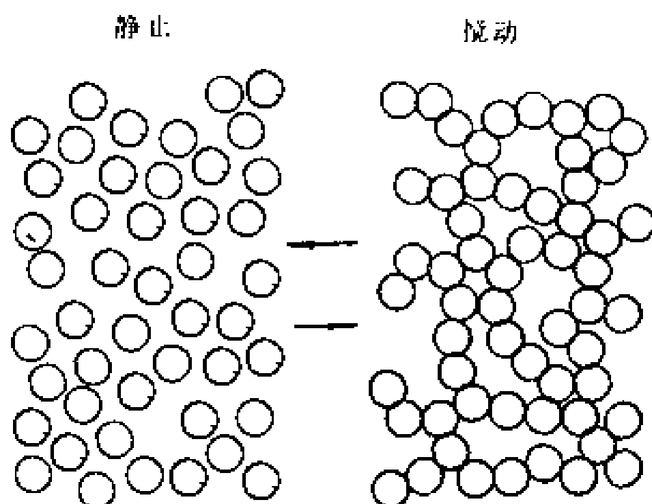


图7-12 胀性体系机理的示意图

根据经验，影响体系胀性的因素有：(1)体系的老化程度。(2)分散剂的性质和用量。(3)粒子形状和大小。新配制的淀粉悬浮体，

时间放得愈久胀性愈显著，这是淀粉粒子逐渐膨胀，使分散相体积增大的缘故。一些无机固体粉末，如二氧化钛、硫酸钡、碳黑、氧化锌等的有机溶剂的悬浮体，它们的性质正好相反，胀性随时间老化而减少，这可能是有机液体与上述无机粒子相混时带入了一些表面上吸附的空气，聚集的粒子体积要比原有体积大，放置一段时间后固体有效体积变小，因此胀性减弱。

粒子形状的影响可用淀粉和氧化铁为例，淀粉的粒子是圆形的，欲得胀性流型需要 40% 以上的浓度，氧化铁粒子是长方形的，流动时粒子能转动，其有效体积大于实有体积，因此只要 11～12% 的浓度就有胀性流型出现。

至于粒子大小的影响，实验结果并不一致，例如 SiO_2 粉末的悬浮体，粒子较大时(1～5μm)胀性显著，粒子小时反而不显著。而粘土的实验结果恰好相反，大颗粒粘土在很大浓度范围内胀性很弱，但小颗粒的粘土在很狭浓度范围内表现出强烈的胀性流型。

目前对胀性体系性质的认识还很肤浅。但这些性质在工业生产中确有很重要的意义。例如在钻井时所用泥浆，如出现很强的胀性流型时，就会发生严重卡钻事故，而一口中深井的报废造成损失常高达百万元。

§7-7 非牛顿体系的测定

测定上述各种流型的方法很多，所用仪器也是各种各样的，这里仅介绍转筒式粘度计和毛细管粘度计的测定方法，因为这两种仪器可以比较典型地反映各种流型的性质。特别是转筒式粘度计虽然构造比较复杂，但用之测定流型的特性却十分适宜。现将各种流型的测定方法介绍如下。[注]

[注] 川田裕郎著，陈惠钊译，粘度(1978 年)，计量出版社(1981 年)。

1. 塑性体系

(1) 转筒式粘度计：要研究非牛顿体系的流变性质，首要条件是要求图 7-6 的转筒粘度计的外筒转动能变速，变速方法可用齿轮换档，也可用直流马达无级调速。若外筒半径为 R_b，内筒半径为 R_a，当外筒转动时，在两个筒表面上所受的切力分别为

$$\tau_a = \frac{T}{2\pi R_a^2 L} \tag{7-35a}$$

$$\tau_b = \frac{T}{2\pi R_b^2 L} \tag{7-35b}$$

式中 T 为粘性力矩，可在内筒扭丝上测得，L 为液体浸没内筒的高度，若在两筒间的液体以层流形式出现，在半径为 r 处的角速度是 ω，切力为 τ。因为 $D=f(\tau)$，由式(7-22)得

$$D = r\frac{d\omega}{dr} = r\frac{d\omega}{d\tau}\frac{d\tau}{dr} \tag{7-36}$$

由式(7-21)得

$$\frac{d\tau}{dr} = -\frac{2\tau}{r}$$

由式(7-36)得

$$f(\tau) = -2\tau\frac{d\omega}{d\tau} \tag{7-37}$$

已知边界条件是

$r=R_b$ 时　　　　$\omega=\Omega$

$r=R_a$ 时　　　　$\omega=0$

$$\omega = -\frac{1}{2}\int_{\tau_a}^{\tau} \frac{f(\tau)}{\tau}d\tau = \frac{1}{2}\int_{\tau}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau}d\tau$$

或

$$\Omega = \frac{1}{2}\int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau}d\tau \tag{7-38}$$

用转筒式粘度计测定塑性体系有三种情况。

① 当 $\tau_a<f_B$，即内筒面切力小于动切力，在两筒间液体不流动，所以各流线层的 ω 均为零。

② 当 $\tau_a\geqslant f_B$ 时，在内筒表面上开始流动，随着 τ_a 增大，流动部分向外侧扩大，在外筒面上没有流动，从层流到塞流之间有一分界面，如图 7-13，从分界面到圆心的距离为 r_c，称临界半径，其定义为

$$r_c=\left(\frac{T}{2\pi Lf_B}\right)^{1/2} \qquad (7\text{-}39)$$

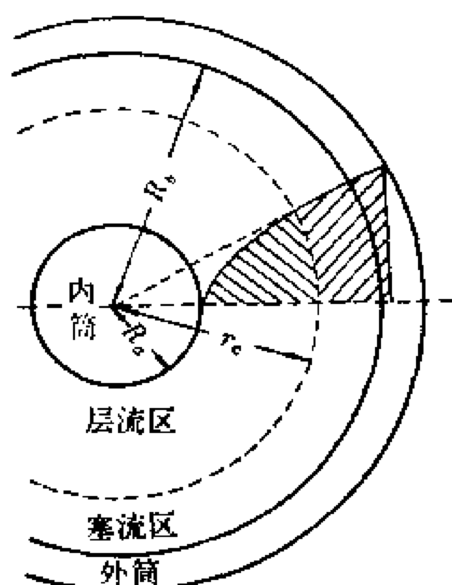


图 7-13 在转筒式粘度计中的塑性流动

由式(7-30)代入式(7-38)得

$$\Omega=\frac{1}{2\eta_{塑}}\left(\tau_a-f_B-f_B\ln\frac{\tau_a}{f_B}\right)$$

或

$$\Omega=\frac{T}{4\pi\eta_{塑}R_a^2\cdot L}-\frac{f_B}{2\eta_{塑}}\left(1+\ln\frac{T}{2\pi R_a^2f_BL}\right) \qquad (7\text{-}40)$$

此方程式表明层流范围大小决定于 f_B 的值。r_c 外侧部分不流动，在 r_c 处的切力与 f_B 相等。

③ 当 $\tau_b>f_B$，外筒面处也在流动，在两筒间的全部流体呈流动状态，则

$$\Omega=\frac{1}{2}\int_{\tau_b}^{\tau_a}\frac{1}{\tau}\left(\frac{\tau-f_B}{\eta_{塑}}\right)d\tau$$

$$\Omega=\frac{T}{4\pi L\eta_{塑}}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{R_b^2}\right)-\frac{f_B}{\eta_{塑}}\ln\frac{R_b}{R_a} \qquad (7\text{-}41)$$

上式是塑性流体在转筒式粘度计中的基本公式称 Reiner-Riwlin 公式，当 $f_B=0$ 时，就变为可适用于牛顿流体的 Margulus 公式。

不同转速下测定体系的切力，用 Ω 对 T 作图，可得塑性体系的

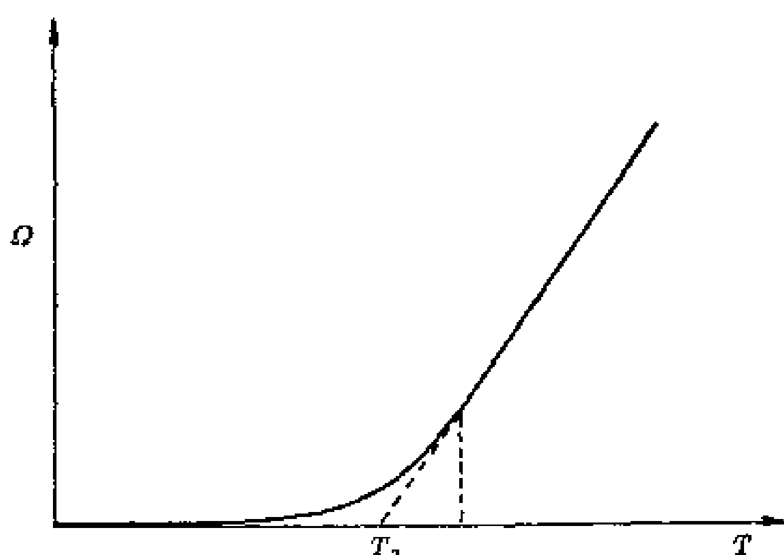


图 7-14　转筒粘度计的塑性流变曲线

流变曲线，如图 7-14 所示。图中直线部分的斜率为

$$\frac{1}{4\pi L\eta_{塑}}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{R_b^2}\right)$$

由式(7-26a)知：

$$\frac{1}{K}=\frac{1}{4\pi L}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{R_b^2}\right)$$

K 是仪器常数，则直线部分的斜率为 $\frac{1}{K\cdot\eta_{塑}}$。

由图 7-14 中可见，延长直线部分，与 T 轴相交的截距为 T_2。在相交点上 $\Omega=0$，所以由式(7-41)，得

$$\frac{T_2}{4\pi L}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{R_b^2}\right)=f_B\ln\frac{R_b}{R_a}$$

令 C 为另一仪器常数，它的定义为

$$C=\frac{1}{K}\cdot\frac{1}{\ln\frac{R_b}{R_a}}$$

则

$$f_B = CT_2 \tag{7-42}$$

Reiner-Riwlin 方程式也可以表示为

$$\eta_{塑}=\frac{(T-T_2)}{\Omega\cdot K} \tag{7-43}$$

式(7-43)虽然只代表塑性体系的直线部分，然而它和式(7-42)对于塑性体系是十分有用的，因为从这两式可以得到 $\eta_{塑}$ 和 f_B 这两个重要参数。

(2) 毛细管粘度计：用毛细管粘度计研究塑性体系比较麻烦，需要选择合适的毛细管，还要变换毛细管两端的压力差 p，每次测定时的压力差必须恒定，流量必须十分精确，用单位时间流量 Q/t 与毛细管两端压力差 p 作图，得到图 7-15 的流变曲线。

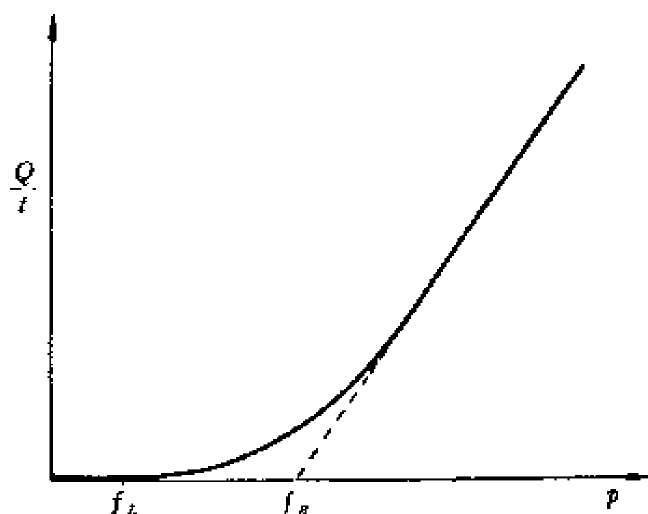


图 7-15　塑性体系在毛细管中的流变曲线

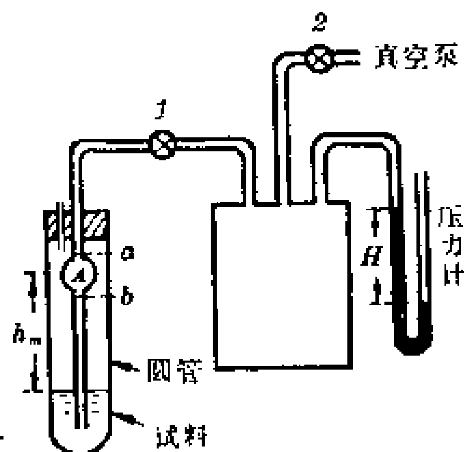


图 7-16　减压形毛细管粘度计

用毛细管粘度计测定流变曲线有两种型式：加压型和减压型。图 7-16 是一种简单减压型毛细管粘度计。在测定时，按图的样子安装好，把试料按规定量放入储存试料的圆管里，并保持恒温，关闭活塞 1，用真空泵抽去气箱里的气体，使其减至一定压力，关闭活塞 2，读取压力计示值 H，然后打开活塞 1，测定试料流入测定球 A 内，经 b 到 a 所需时间 t，就可求得粘度。

现在对非牛顿型流体在毛细管中的流动进行讨论。假设在离

毛细管的中心轴的距离为 r 的圆筒面上，作用在此面上的粘性力(即切力)为 τ, 在整个圆筒面上的力是 $2\pi rL\tau$, 外界对毛细管的作用力为 $\pi r^2 p$。如果管内的流动为稳流，则

$$\tau=\frac{rp}{2L} \tag{7-44}$$

由此式可知，切力与离毛细管中心轴的距离成正比，在管壁处 $(r=R)$ 切力最大，在毛细管中心轴上为零。

离毛细管中心轴的距离为 r 的圆筒面上的流体流速为 v，在 $r+dr$ 处的圆筒面上，流速减少了 dv，所以速度梯度 $D_s=-\frac{dv}{dr}$，而且 D_s 应为 τ 的函数，因此

$$D_s=-\frac{dv}{dr}=f(\tau)$$

由式(7-44)得

$$dr=\frac{2L}{p}d\tau \tag{7-45}$$

所以

$$dv=-\frac{2L}{p}f(\tau)d\tau \tag{7-46}$$

若令 τ_B 为管壁上的切力，因此

$$v=-\frac{2L}{p}\int_{\tau_B}^{\tau}f(\tau)d\tau \tag{7-47}$$

对于塑性体系:

① 当 $\tau>f_B$ 时，从式(7-30)，得

$$f(\tau)=D_s=(\tau-f_B)/\eta_{塑}$$

或

$$-\frac{dv}{dr}\cdot\eta_{塑}=\frac{rp}{2L}-f_B \tag{7-48}$$

积分式(7-48)，则得

$$v=\frac{p}{4L\eta_{塑}}(R^2-r^2)-\frac{f_B}{\eta_{塑}}(R-r) \tag{7-49}$$

在离毛细管中心轴的距离为 r_0 的圆筒面上，其切力 τ_0 与屈服值 f_B 相等，则在半径为 r_0 以内的部分，因切力比屈服值小而不流动，就有如图 7-17 所示的具有塞流的流动，由式(7-44)可以得到塞流半径 r_0

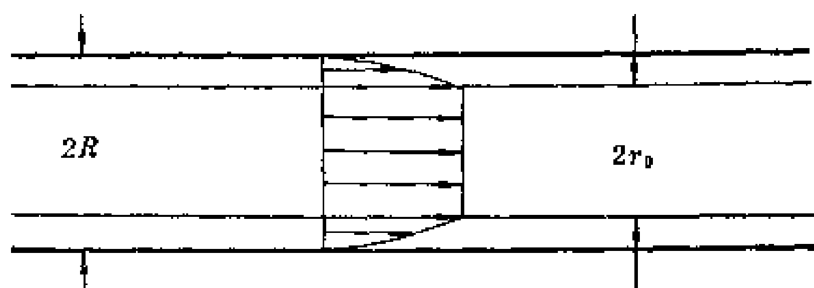


图 7-17　毛细管中的塞流

$$r_0=\frac{2Lf_B}{p}$$

在塞流体的外层是层流，这种流速分布见图 7-17。若在 t 秒钟内液体的流量是 Q，则

$$\frac{Q}{t}=\int_{r=R}^{r=0}\pi r^2 dv$$

或

$$\frac{Q}{t}=\int_0^R 2\pi rv dr \tag{7-50}$$

将式(7-49)代入上式，得

$$\frac{Q}{t}=\frac{\pi}{\eta_{塑}}\left\{r_0^2\left[\frac{(R^2-r_0^2)}{4L}p-f_B(R-r_0)\right]\right.$$
$$\left.+2\int_{r_0}^R r\left[\left(\frac{R^2-r^2}{4L}\right)p-f_B(R-r)\right]dr\right\}$$

积分上式，得

$$\frac{Q}{t}=\frac{\pi R^4 p}{8\eta_{塑}L}\left\{1-\frac{4}{3}\frac{2Lf_B}{Rp}+\frac{1}{3}\left(\frac{2Lf_B}{Rp}\right)^4\right\}$$

或

$$\frac{Q}{t}=\frac{\pi R^4}{8\eta_{塑}L}\left\{p-\frac{4}{3}\,\frac{2Lf_B}{R}+\frac{1}{3}\left(\frac{2L}{R}\right)^4 f_B^4\frac{1}{p^3}\right\} \tag{7-51}$$

式(7-51)为塑性流体在毛细管中流动的基本方程式，称为Buckingham-Reiner 方程式，当 $f_B=0$ 时就还原为Poiseuille 公式，是牛顿流体在毛细管中流动方程式。

以$\frac{Q}{t}$和 p 作图，见图 7-15，因为 $p>f_B$，在式(7-51)中右边第三项数较小，略去无碍。从斜率可得塑性粘度，从截矩可以求得动切力 f_B。

② 如果 $\tau<f_B$，这时没有流动，即 $p<\frac{2Lf_B}{R}$时，$D=0$，毛细管内没有液体流出。

2. 假塑性体系和胀性体系

可以用指数定律来描写这两类体系，将式（7-33）代入式(7-38)可得

$$\Omega=\frac{1}{2nK}\left(\frac{T}{2\pi L}\right)^n\left(\frac{1}{R_a^{2n}}-\frac{1}{R_b^{2n}}\right) \tag{7-52}$$

对于单圆筒式的粘度计，$R_b=\infty$，则

$$\Omega=\frac{1}{2nK}\left(\frac{T}{2\pi L}\right)^n\left(\frac{1}{R_a}\right)^{2n} \tag{7-53}$$

利用式(7-52)，测定不同旋转速度Ω下的转矩 T，就可求得指数定律的两个重要系数——n 和 K。

从上可见，凡是要得到非牛顿体系的流变曲线，粘度计的构造必须是可以变速的。如用式(7-52)来求某些流变性数字，则要取某些近似。简单的方法是使用圆筒的半径比内外筒之间的间隙大得多，这样就可近似地看成是 $R_a=R_b$，由式(7-35)得 $\tau_a=\tau_b$，圆筒间的流体不管在什么地方，切力都可以看成是相同的，其切速也不管在什么地方都看成是相同的。那么，圆筒间的流体的切力应为

τ，切速为 D_s。则切力为 τ 时的流体的非牛顿粘度为 η_a，近似得

$$D_s = f(\tau) = \tau / \eta_a$$

将式(7-35)代入式(7-38)，得

$$\Omega = \frac{1}{2\eta_a}(\tau_a - \tau_b) = \frac{T}{4\pi\eta_a L}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{R_b^2}\right) \tag{7-54}$$

经移项后，可得

$$\eta_a = \frac{T}{4\pi L\Omega}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{R_b^2}\right) \tag{7-55}$$

从此式可得非牛顿流体的视粘度 η_a。还可求得各种切速 Ω 下的对应视粘度。通过式(7-21)和式(7-55)还可得各种切力 τ 下的对应视粘度，由这些关系就可得到流变曲线。

使用毛细管粘度计还能测定假塑性和胀性流体，同样也可用指数定律来描述。已知

$$f(\tau) = D_s = \tau^n / K \tag{7-56}$$

而从

$$v = \int \frac{dv}{dr} dr = -\int D_s dr = \frac{1}{K}\int_R^r \tau^n dr$$

在毛细管中：$\tau = \frac{rp}{2L}$，则

$$v = \frac{1}{(n+1)K}\left(\frac{p}{2L}\right)^n (R^{n+1} - r^{n+1}) \tag{7-57}$$

将式(7-57)代入式(7-30)，积分得

$$Q = \frac{\pi R^3}{(n+3)K}\left(\frac{Rp}{2L}\right)^n \cdot t \tag{7-58}$$

有时可以把非牛顿流体作为牛顿流体来处理。如用毛细管粘度计所测定的非牛顿流体，经式(7-11)运算所得到的粘度，一般称为视粘度，用 η_P 表示。应当引起注意的是，在§7-5所介绍的视粘度，它的定义是 $\eta_a = d\tau/dD$，两者明显不同。所以经毛细管粘度测定，由式(7-11)求得的视粘度，用 η_P 表示，以区别于 η_a 非牛顿

视粘度。

将式(7-58)代入式(7-11)，得

$$\eta_P = 2^{(n-3)} \cdot (n+3) K L^{(n-1)} / R^{n-1} \cdot p^{n-1} \tag{7-59}$$

同样，用毛细管粘度计所测得的塑性体系视粘度为

$$\eta_P = \eta_{塑} \Big/ \left[1 - \frac{8}{3}\left(\frac{Lf_B}{Rp}\right) + \frac{16}{3}\left(\frac{Lf_B}{Rp}\right)^4 \right] \tag{7-60}$$

可见 η_P 和 η_a 的物理意义完全不同，因为毛细管的内径及长度都能影响 η_P，即使是同一种流体，用不同的毛细管粘度计测得的视粘度也是不同的。

如果用毛细管的管壁切力 $\tau_R\left(=\frac{Rp}{2L}\right)$代入式(7-59)及式(7-60)，得

$$\eta_P = K\frac{(n+3)}{4}\left(\frac{1}{\tau_R^{n-1}}\right) \tag{7-61}$$

$$\eta_P = \eta_{塑} \Big/ \left[1 - \frac{4}{3}\frac{f_B}{\tau_R} + \frac{1}{3}\left(\frac{f_B}{\tau_R}\right)^4 \right] \tag{7-62}$$

这两个式子表示 η_P 是 τ_R 的函数，即使两个不同粘度计只要管壁上的切力 τ_R 相同的粘度计，测定某一非牛顿流体的 η_P，都可以得到相同的值。

因此在工业上测定非牛顿流体的视粘度来判别流体的流动性，必须用相同的毛细管粘度计。如果用不同的粘度计，也必须选用 τ_R 相等的粘度计。这样的判别才有意义。

§7-8 触变性体系

以上所述的各种体系都有一个共同点，就是它们的各种流变性质与时间无关，均可用 $D=f(\tau)$ 来描述，在此关系式内无时间因子。但是有些体系却不然，切力作用时间的长短对体系流变性质有影响，流变性质与时间有依赖关系的体系又可分为两大类。

1. 触变性(thixotropy)体系：在一定切速下，切力随时间而减少。

2. 震凝性(Rheopexy)体系：在一定的切速下，切力随时间而增大。

震凝性与胀性不同，震凝性体系是溶胶在外界有节奏的震动下变成凝胶，这种节奏性震动可以是轻轻的敲打、有规则的圆周运动、或摆式搅动等。若无外界作用就不能形成凝胶。典型的实例是：将交换量高的钠型濛脱土，分散在蒸馏水中，用离心机分级，取其最细部分。将 1.3% 的濛脱土悬浮体放入 1cm 直径的试管内，加一滴饱和氯化钠或氯化钾溶液。用橡皮棒有节奏地轻轻敲打试管，在 23℃ 时 15 秒钟就凝结成凝胶。如果再多加氯化钠，不用震动也会凝结，就不属于震凝体系了。

胀性体系的特点是当外切力取消后，体系的粘性立即"稀化"。而震凝性体系当外切力去除后体系仍保持凝固状态，至少有一段时间是凝固状态，然后再稀化。从微观结构来看：胀性体系的悬浮体是高"浓度"的，固体含量常高达 40% 以上，润湿性能良好。震凝性体系固体含量很低，仅 1～2% 左右，而且粒子不是对称性的，因此形成凝胶完全是粒子定向排列的结果。

实际上震凝性体系是不多的，而且触变性体系在解决实际问题上也远较震凝性体系来得重要。所以以下主要介绍触变性体系。

所谓触变性是指一些体系在搅动或其他机械作用下，能使具有凝胶状的体系变成流动性较大的溶胶；然后将体系静置一段时间，又恢复原来的凝胶状态。超过一定浓度的 $Fe(OH)_3$、V_2O_5 溶胶，以及粘土泥浆、油漆等，均有此种性质。

触变结构的主要特点是

(1) 从有结构到无结构，或者从结构的拆散作用到结构的恢复作用是一个等温可逆转换过程。

(2) 体系结构的这种反复转换，与时间有关，即结构的破坏和形成是时间的函数，同时结构的机械强度变化也与时间有关。

所以触变性可以看成体系在恒温下"凝胶-溶胶"之间的相互转换过程的表现。更确切地说，物体在切力作用下产生形变，若 τ/D 之比值会暂时性降低，则该物体即有触变性。

与塑性体系一样，虽然很难用数学概念给触变性下一个严格定义，但这并不降低它的重要性。由于所测得的实验结果不仅反映了体系的性质，而且与测量方法甚至与测量速度有关。所以测量方法虽然不少，但还没有公认的统一的标准方法。这里介绍比较常用的双线法。

这个方法是在转筒式粘度计中从最低转速开始，在一定时间内，均衡地逐渐升高转速，到达预先选定的某一最高值，在升高过程中记录相应的切力数据。就得如图 7-18 中的 *ABC* 曲线。到达

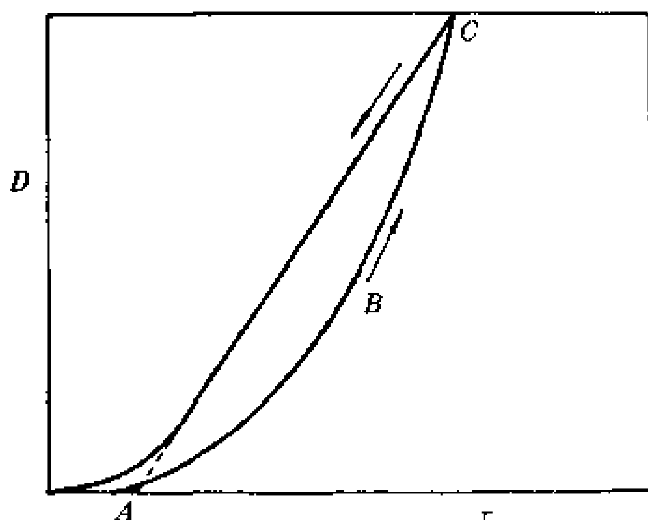


图 7-18 用转筒式粘度计测定触变性流体所显示的典型流变曲线

C 点后，逐渐降低转速，再记录下降低切速过程中切力的读数，得 *CA* 直线，上行线和下行线并不重合，成为一个月牙形的圈，叫"滞后圈"，用此圈的面积可以衡量"触变拆散"(thixotropy breakdown)的程度，即触变性大小的度量。

滞后圈是由两种因素造成的：即时间和切速。具有触变性的体系，若在恒切速作用下，体系的结构就开始拆散，在开始时拆散得快，以后不断减慢，最后达到拆散速度与结构恢复平衡。宏观的现象是恒切速下，切力不断降低，最后达到切力不变。这就是时间变化的触变拆散因素。如果提高转速，即增大切速，平衡又向拆散方向移动，这是随切速的触变拆散。如果没有这两种因素，上行线与下行线是相互重叠的直线，不存在滞后圈现象。因此滞后圈的大小与人为因素及仪器构造有关。从 A 上升到 C 的时间愈快、切速升得愈高，那么环的面积也愈大。因此用滞后圈的面积来衡量触变性大小是有些任意性的。

为了定量地表示这两种因素，Green 和 Weltmann 提出：时间触变系数 B 和拆散触变系数 M，这两个系数都可以从力学角度用数学方法推导得到[注]。为简便计，这里只介绍其物理意义及表示方法。

（1）时间触变系数 B 的物理意义：在某切速下，塑性粘度对时间变化率乘以所经历的时间，表示如下

$$B = -\frac{d\eta_{塑}}{dt} \cdot t \tag{7-63}$$

也可以写成

$$B = \frac{\eta_{塑(1)} - \eta_{塑(2)}}{\ln \frac{t_2}{t_1}} \tag{7-64}$$

B 值可以这样测定，如图 7-19 将切速从零开始，立即升到 C，此时切速为 ω，体系内的结构将随时间延长而逐渐破坏，切力将沿 CE 线而逐渐减小，最终达到 E，这点称为触变平衡点。在 CE 时间范围内，从 C 点经时间 t_1 后，然后下降切速，下行线是一条直

[注]：H. Green, R. R. Weltmann, *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Edit.), 18 (1946) 167.

线，因为已拆散的粒子还来不及重新结合，切力只用来推动流体，所以下行线上的D与τ成正比，从下行线的斜率能求得塑性粘度$\eta_{塑(1)}$。按相同步骤，切速立即升到C后，经过时间t_2，从下行线得塑性粘度$\eta_{塑(2)}$。从两次所测得的数据，代入式(7-64)，即得触变系数B。

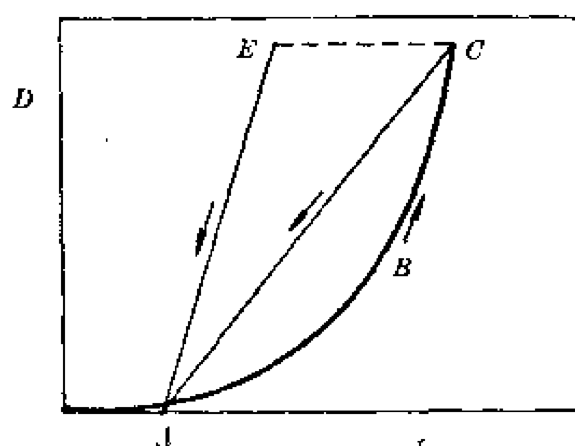


图 7-19　用转筒式粘度计测定流体的触变性所得随时间而变的流变曲线

(2) 拆散触变系数M的物理意义：增加单位切速时，在单位面积上的切力下降值，可表示如下

$$M=\frac{\eta_{塑(1)}-\eta_{塑(2)}}{\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}} \tag{7-65}$$

现将式(7-65)各项物理意义介绍如下：图 7-20 表示触变体系

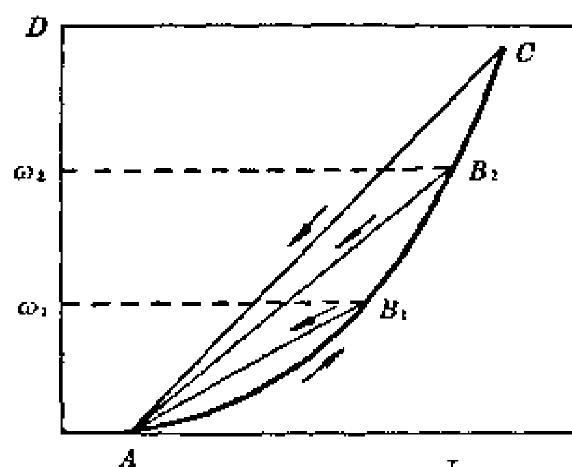


图 7-20　用转筒式粘度计测定流体的触变性所得的随切速而变的流变曲线

的随切速变化的触变性质。切速以均匀速度从A上升到B_1点，此时的切速为ω_1，从B_1点切速再迅速下降，可得下行线B_1A，这个滞后圈比较小，只有部分结构拆散。如果从A点以同样速度，将切速从零升高到B_2点，切速为ω_2。从B_2点再迅速下降切速到零，可得下行线B_2A，这个AB_2A的滞后圈面积要稍大于AB_1A的滞后圈面积，说明B_2点的结构遭到进一步破坏。从B_2点和B_1点分别获得塑性粘度$\eta_{塑(2)}$和$\eta_{塑(1)}$。

B和M两个系数分别在四十年代提出，当时就存在不少缺点，但一直沿用至今。实验证明：只有具有触变性的塑性体系才具有上述性质，特别是月牙形的滞后环。而触变的假塑性体系和胀性体系的流变曲线的滞后环的图形十分复杂，很难于从图形上获得数据来表达触变性大小。所以触变性测定以及它的表示法都还需进一步研究。

目前对产生触变性原因及其机理意见不一。Freundlich认为触变现象是在恒温下凝胶和溶胶的相互转换过程，这种转换是由外切力所决定，并需要一定时间。这种对触变现象的解积得到普遍赞同。但对于其内在机构的看法有两种：一种是认为粒子上有电解质离子，因而有吸力和斥力，在静止的情况下在一定距离时此两力呈平衡状态，故出现凝胶。如果加以搅动，则平衡破坏，粒子可以自由活动，成溶胶状态。但这种说法对于非水介质是不适宜的，而且也无法说明为什么不对称性粒子特别易于表现出触变性。另一种意见认为触变性是静止时粒子之间能搭成架子，流动时必须将架子拆散，而拆散及搭成架子均需要有一定的时间，因此出现了触变性特征。这种说法能解释出针状和片状的分散相粒子的流动体系容易出现触变性的原因。可是也存在不足之处。例如有些体系只要少量粒子（少于1%）就可以表现出触变性。在超显微镜下根本看不出粒子和粒子之间接触。

触变性体系是十分复杂的，有许多问题还难于说明，例如：石英粉末的水悬浮体是没有触变性的，但加入一些极细的 Al_2O_3 粉末，即成触变性。又如在水中悬浮的玻璃小球，当它的大小分布是连续的，则含量高达 20%，仍为牛顿型，如用两种不同大小的小玻璃球悬浮体，含量只要 7.5%，流型就改变了，并出现触变性。

在实际生产中有许多触变性问题，例如：油漆和油墨的质量常决定于是否有良好的触变性。我们希望在刷油漆时，油漆的流动性能要好，不但刷时省力，还可以使油漆光滑明亮。但是当刷子一离开后就要求油漆粘度很快升高，油漆不致从被刷物体上流失，造成厚薄不匀。钻井泥浆也要求有良好的触变性，当进行钻井时，希望泥浆粘度低，这样泥浆冲刷力强、泵效率高，有利于提高钻井速度。但是一停钻以后，就希望泥浆粘度迅速升高，不然泥浆所携带岩屑等要沉到井底，容易形成卡钻事故。

§7-9 粘 弹 性

1. 概述

在一物体上施加切力时，此物体就产生形变，形变与切力成正比，比例系数是一常数，并服从霍克定律。如果除去切力，贮存于物体内部的能量立即放出，物体也就立即恢复到原来形态，这种物体称为弹性体。对牛顿体来说，当切力消除后，不会恢复到原来形态。因为当切力施加于牛顿体上，虽然也产生形变，并与切力成正比，但这部分切力是作为克服内部摩擦阻力以热的形式放出，并没有贮存于体系内。严格地讲，真正理想的弹性体和牛顿体是极少，如固体给以较大应力之后，仔细观察，会看到形变流动。反之，在快速外力作用下的流体也会显示出如固体那样的弹性，如水的外力作用的变化为 10^{-3} 秒、蓖麻油约为 10^{-6} 秒，大分子液体约为 10^{-4}～1 秒，在比这个时间更短的快速变化的外力作用下，由于分

子的移动没有空隙而显示出弹性。但是有些物质(如高分子)在通常条件下，在显示粘性的同时，也具有弹性特征，我们称它为粘弹性体。

当外力作用于粘弹性体上，一部分能量消耗于内摩擦，以热的形式放出，体系进入另一新的平衡位置上。一部分作为弹性贮存，即体系各部分形变处于新的不平衡位置上。所以外力作用时，其形变过程不能立即完成，而是随时间逐渐发展，最后达到最大形变，这个过程叫蠕变(creep)。达到新的平衡状态所需时间叫做松弛时间，此过程叫松弛过程(Relaxation)。在外力作用下，体系内会有应力产生，开始时应力很大，然后随时间应力逐渐松弛下来，这个过程叫应力松弛效应。

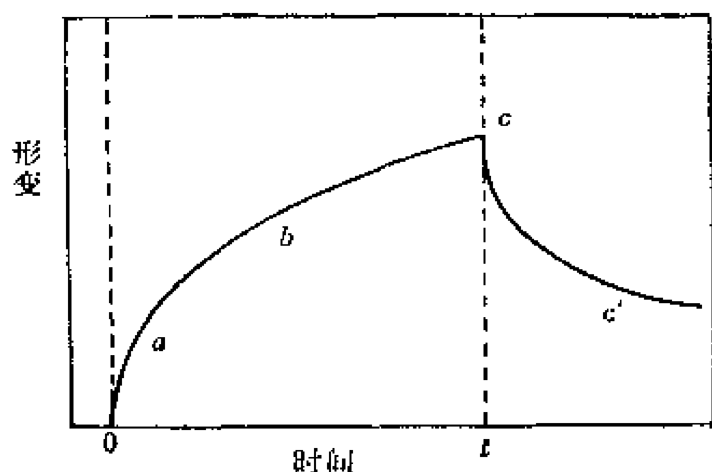


图 7-21　典型的粘弹性体的蠕变和复原曲线

图 7-21 是某物体的形变与时间关系图。在 c 点前是施加外力时物体的蠕变曲线。到了 c 点以后，是外力撤消后的形变恢复曲线。由图中可见，这种外力和形变与时间关系比较复杂，难于用数学关系式来简单表示。这里先把粘性和弹性分开分析，然后再综合起来研究。

2. 粘弹性的力学模型

为了从理论上分析粘弹性质，以下讨论几种理想模型。

（1）弹性形变体：用一理想弹簧来描述刚体的形变和力的关系。若在外力 F_1 的作用下，弹簧的位移是 x，它们之间的关系是

$$F_1 = Gx$$

$$x = \frac{1}{G}F_1 \qquad (7\text{-}66)$$

式中 G 是弹性系数，单位是 $dyn\cdot cm^{-1}$（达因·厘米$^{-1}$）。外力去除后，物体可以完全恢复原状。

（2）粘性形变体：用一理想粘壶描述牛顿体的形变与力的关系。它的形变是逐步进行的，与作用时间有关。当外力除去以后，无法恢复原状，它们之间的关系可表示如下

$$F_2 = \eta\frac{dx}{dt}$$

$$dx = (F_2/\eta)dt \qquad (7\text{-}67)$$

（3）松弛形变体——Maxwell 模型：此模型是由理想弹簧和一个盛有牛顿液体的粘壶串联而成，如图7-22。当加外力 F 向下拉时，弹簧就很快地产生位移，而粘壶还来不及移动，这时体系处于应力紧张不平衡状态，随着粘壶慢慢移动，弹簧应力逐步放松，应力完全消除，达到了平衡，完成了应力松弛的全部过程。

令 x_1 为弹簧位移，x_2 是粘壶的位移，则

$$F = F_1 = F_2$$

$$x = x_1 + x_2$$

$$dx = dx_1 + dx_2$$

所以

$$dx = \frac{1}{G}dF + \frac{1}{\eta}Fdt$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{G}\frac{dF}{dt} + \frac{1}{\eta}F$$

在应力松弛过程中，总的位移不变，即形变恒定，$\frac{dx}{dt} = 0$

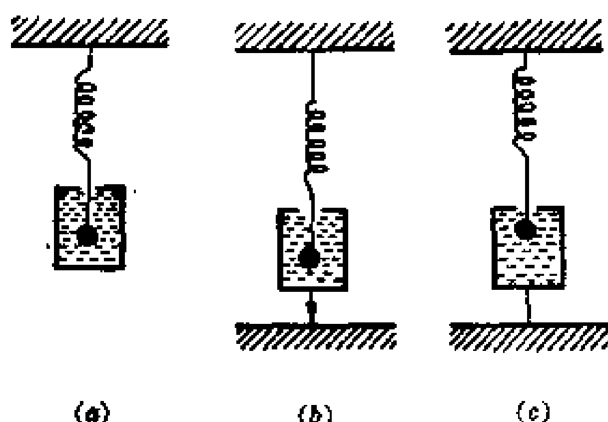


图 7-22 Maxwell 模型

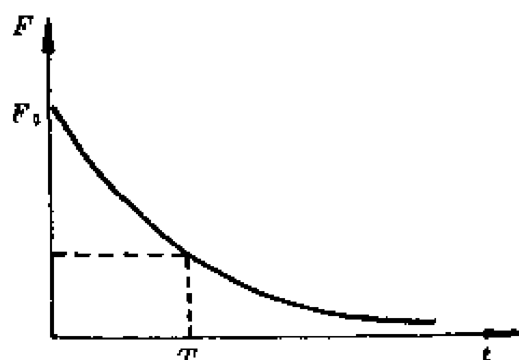


图 7-23 应力松弛曲线

$$\frac{1}{G}\frac{dF}{dt}+\frac{1}{\eta}F=0 \tag{7-68}$$

在 $t=0$ 时，$F=F_0$，F_0 为开始时所施加的力，又令 $\eta/G=T$，从(7-68)式得

$$F=F_0\exp(-t/T) \tag{7-69}$$

式(7-69)表示应力与时间的关系，如图 7-23，应力是随时间的增加而减少，当 $t\to\infty$ 时，应力将完全消失。通常把 T 称为松弛时间，它由 η 和 G 所决定。因此，松弛过程是粘性和弹性存在结果。

Maxwell 模型可以描述应力松弛过程，不能描述蠕变过程。沥青块就是属于这一类，就是外力作用时，短时间为弹性体，长时间为粘性体。

(4) 蠕变形变体——Kelvin 模型：它是弹簧和粘壶并联的模型，如图 7-24 所示，如果用力慢慢地拉，并维持一定时间，则形变逐渐进行，产生蠕变现象。此时

$$F=F_1+F_2$$

而总的位移等于弹簧和粘壶的位移，即

$$x=x_1=x_2$$

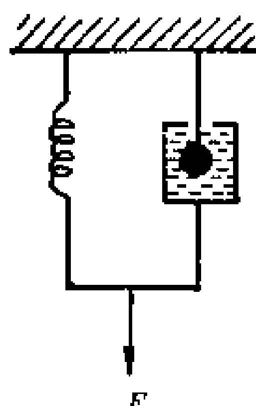


图 7-24　Kelvin 模型

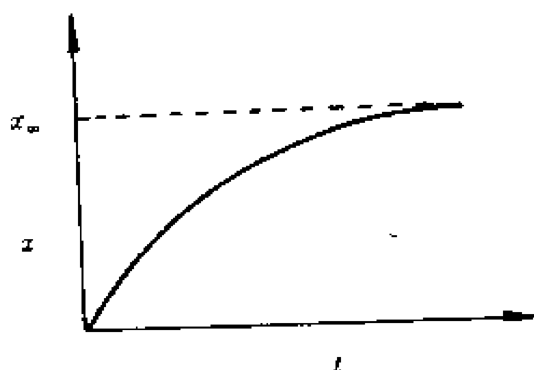


图 7-25　时间与形变的关系

所以

$$F=Gx_1+\eta\frac{dx_2}{dt}$$

$$F=Gx+\eta\frac{dx}{dt}$$

在长时间作用下 F 保持不变，当 $t=0$ 时，$x=0$、$F=F_0$，因此

$$x=\frac{F_0}{G}[1-\exp(-t/T)] \tag{7-70}$$

式(7-70)表示形变随时间而变化的关系式，如图 7-25 所示，形变最后趋于一个定值。拉生橡胶条就属于这种情况。Kelvin模型是描述蠕变过程，不说明应力松弛过程。

(5) Burger 模型：即四元模型，可以较完整地说明图 7-21 所示的蠕变曲线。它是没有交联的高分子形变与时间之间的关系，具有比较普遍的形变规律。现在要设计一个能代表这种形变的模型。假设这种形变由三部分组成。第一部分是理想的弹簧形变，它遵循霍克定律，对子高聚物是由高分子的键角和键长的变动所引起的形变。第二部分是一个理想粘壶，它产生的形变相当于高分子之间，或链段之间的相互位移结果。第三部分是 Kelvin 体模型，相当于高分子链段的伸展和卷曲，表现出高度的粘弹性质。因

此这个模型大致描述了高分子的形变过程，图 7-26 就是这个模型。可以用下列三式表示各个位移

$$x_1=\frac{1}{G_1}F$$

$$x_2=\frac{F}{\eta}t$$

$$x_3=\frac{F}{G_2}[1-\exp(-t/T)]$$

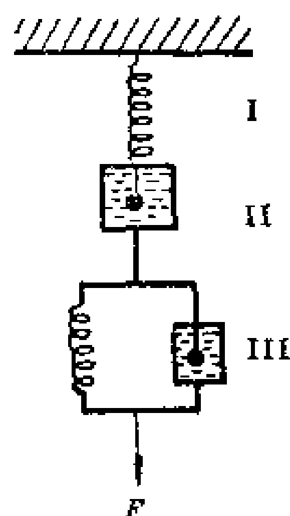


图 7-26 Burger 模型

总的位移由三项组成，即

$$x=\frac{1}{G_1}F+\frac{F}{\eta}t+\frac{1}{G_2}F[1-\exp(-t/T)] \qquad (7\text{-}71)$$

这个模型可以用来说明图 7-26 的形变。在物体上瞬间施加外力，立即产生弹性形变，这相当于图 7-21 中的 oa 段变化，也相当于式(7-71)中的第一项，如果对物体所施加的力再维持一段时间，粘性形变和弹性形变继续发展，图中的 ab 线段就是表示式(7-71)的第三项形变。b点之后是纯粘性形变，所以 bc 段是直线。到了 c 点体系的形变达到了最大，所以本体粘度可以通过 bc 段的斜率来计算。时间在 t 以后，将外力除去，弹性形变立即沿cc'线向恢复原状方向发展。由于塑性形变不能完全复原，所以形变曲线不能恢复到零。

事实上实际的高聚物的粘弹性是不能用任何单一模型来描述，因为高分子含有多种不同尺寸的运动单元，而且分子量有多分散性，因此，真实高聚物的松弛时间或延迟时间都不是单一值，而是一个很宽的分布，称为松弛时间谱或延迟时间谱。为此应当用多个模型的串联或并联来描述。在实际应用时，确有各种模型来描述力与形变的关系。不过这种模式都要有实验根据，所以往往

先有实验结果，然后再按实验数据来设计模型，进行理论上分析。

测定物体的粘弹性的仪器和方法很多，尤其是对工业产品的质量的鉴定的仪器更是多种多样，然而这些仪器并不完美，因为所施加的力，或测定的部位，并不均匀分布于全部样品。所以只能显示出物体的部分性质。测定流体的粘弹性的最理想仪器是旋转振动粘度计，此粘度计是用弹簧把圆筒吊住，使它在试料中旋转，测定此时的衰减率或周期，求出流体的粘度和弹性系数。

3. Weissenberg 效应

Weissenberg 效应是粘弹性的另一重要特性。在 1947 年的一次国际流变学会议上，Weissenberg 作了一次表演，用一搅棒来搅动水，或其他牛顿型液体，液体就跟着搅棒旋转。在靠近搅棒处液面下降，而在容器壁附近液面上升。这种上升和下降的高度是决定于搅棒的旋转速度。如图 7-27(*a*)。如果搅棒在粘弹性液体内

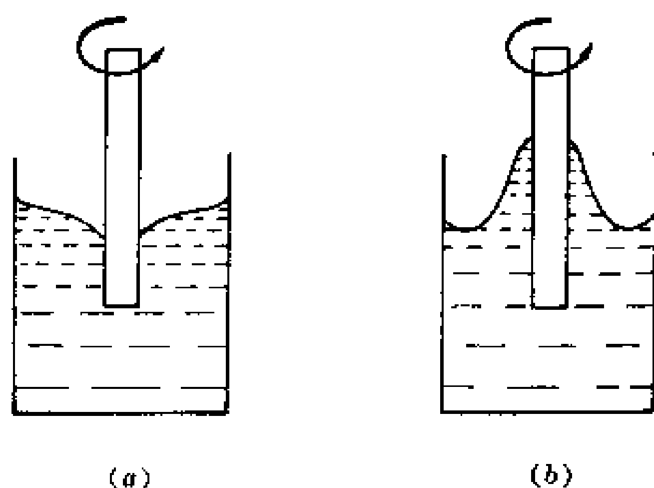


图 7-27 Weissenberg 效应(*a*) 牛顿型液体；(*b*) 粘弹性液体

搅动，则液体会沿着棒向上爬，爬的高度决定于液体的粘弹性和棒的旋转速度。这种能克服地心引力和本身旋转离心力，而又与切力方向无关的现象，叫 Weissenberg 效应。对于这种现象可以解释如下：当搅棒在液体中作圆周运动时，使得液体也跟着作圆周切

速运动。由于液体有弹性，正如拉紧的生橡皮条一样，拉得越紧，张力也越大。在流体中间其中心切速最大，产生张力也最大，这就迫使液体向中心移动，因此液体就有了爬杆现象。只要我们仔细观察，在实验室里也可以常常看到 Weissenberg 现象。例如用搅棒搅动如聚丙烯酰胺一类的高分子溶液，就有十分典型的爬杆现象发生。

§ 7-10 降摩阻效应[注]

Toms 曾经做了如下实验：将甲基丙烯酸甲酯溶于氯苯；让此溶液通过一根管子，并测定流经管子的阻力，他发现在湍流时的流动阻力比原来纯氯苯溶剂的流动阻力还小得多。能引起这种奇异现象所需要的高分子化合物的浓度并不高，通常只要有 0.25% 就可以使流动阻力下降到纯溶剂的 50%。这种高分子化合物溶液具有使粘度上升而在管式流动中的阻力下降现象，称之为“Toms 效应”，或降摩阻效应，也称为降阻效应。

最初认为只有那些具有假塑性或塑性的高分子溶液才有降摩阻的效能，可是后来发现在一些牛顿体系内也有降摩阻现象，甚至有些凝胶、悬浮体内都有这种现象。所以降摩阻决非体系视粘度下降的结果，而是涉及到另一领域的现象。

降摩阻效应有重要实际应用价值，例如要通过长距离管道输送原油时，如在管道里加入极少量的降摩阻剂，就可提高泵的输送效率，实现常温输送。油田开发中所用压裂液必须要有降摩阻剂，才可以有效地压开油层，在军事上喷火器、鱼雷的施放、以及快艇、潜艇的船体外壁上喷涂上一层降摩阻剂，在行进时可以使速度大大提高。

〔注〕 中川，日本流变学会志，7 (1979)139～152。J. W. Hoyt, *J. of Basic Eng.* (*Trans. A. S. M. E.*), 10(1972)258～285.

生物体内也常巧妙地利用降摩阻效应，如鱼类表面分泌粘液是为了行进中减少摩擦阻力，生物体内的气管分泌物，以及受精过程中也有降阻作用。近年来有人发现在血液中注入高分子降摩阻剂（葡聚糖）可以降低血压，有防止血管壁上沉积的效果。

降摩阻剂大致可分为三类：(1) 高分子化合物类：这一类具有用量少，效率高的优点，一般用量仅几个 ppm 到 1%，但是易于降解老化而失效。(2) 皂类：大多数是多元金属皂类，其浓度要高达 3～5%，它们的抗降解效果好，通常用于油溶性液体，例如二元铝皂就常用于油性溶剂。钠皂和钾皂可以用于水，为提高其效率还需要加些氯化铵这一类的盐。(3) 在一定大小范围内的固体悬浮体，如粘土、砂子等，这类降摩阻剂在钻井泥浆中起了十分重要的作用。

这三类降摩阻剂中用得最多的是高分子化合物类，比较有效的水溶性高分子降阻剂有：胍胶 (guar)、田菁粉、聚氧乙烯、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素钠盐等。油溶性的高分子降摩阻剂有：聚异丁烯、聚甲基丙烯酸辛酯、聚丙烯、苯乙烯和乙烯共聚物等。

作为降摩阻剂的高分子化合物具有以下特点。

(1) 溶解高分子化合物的溶剂必须是良溶剂。

(2) 高分子溶液有比较高的弹性系数。

(3) 高分子具有很长的线型结构。

(4) 高分子的柔顺性能较好。

目前还没有很好的方法可以测定降摩阻效应的大小。通常是直接测定的，取一定长度的管子，在两端都装有压力计，用来测量两端的压力差，并由压力差计算出液体流经每单位长度时的压力降。若令 $\Delta p_{溶}$ 为溶液的每单位长度的压力降，$\Delta p_{纯}$ 为纯溶剂的每单位长度的压力降，则

$$降摩阻\% = \frac{(\Delta p_{纯} - \Delta p_{溶})}{\Delta p_{纯}} \times 100$$

这种方法不仅比较粗糙，而且劳动量大，消耗样品多，在一般实验室内难于实践。

降摩阻效果的好坏，除决定于降摩阻剂本身的性能外，还与使用方法有关。例如在低速流动下没有降摩阻效果，只有当流速超过某一数值以后才开始有明显降摩阻效果。影响降阻的主要因素有两个，即

(1) 降摩阻剂的浓度：每一种降摩阻剂都有一最佳降摩阻浓度，低于此浓度降摩阻效果较差，而超过此浓度则降摩阻效果又有少许下降趋势。图 7-28 是胍胶对水的降摩阻效应，其最佳浓度是 250ppm，此时降摩阻效果达 70%。

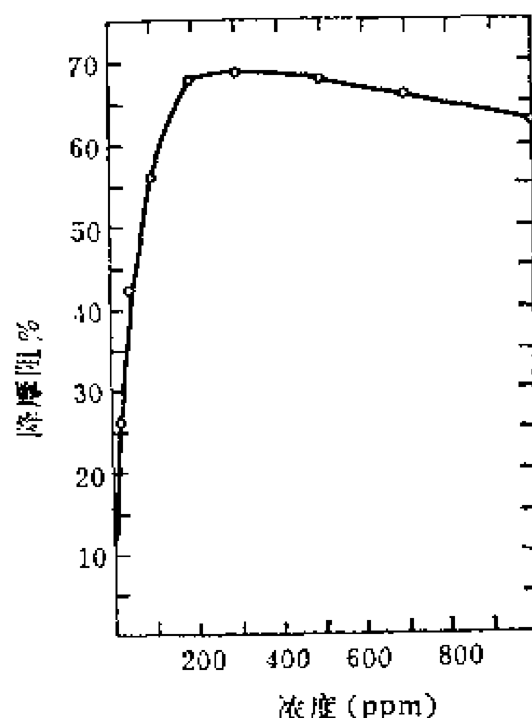


图 7-28 胍胶的水溶液降摩阻效应

(2) 流体流动时的雷诺数：在雷诺数较小时，即流体处于层流状态是不会产生降摩阻效应的。只有当雷诺数超过某一值时，也即流体处于湍流状态下，才有降摩阻效应。这个数值在图7-29[注]上大约是 2000 左右。在图中还可以看到，管径细的要比管径粗的效果显著，但降摩阻效果增大到某一值后，降摩阻效果又略有减少的趋势。

高分子降摩阻剂的缺点是会发生降解作用，就是在降摩阻过程中，经过一段时间以后，降摩阻效果会大幅度下降，流动停止后

〔注〕 L. Lumley, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 7(1973)263.

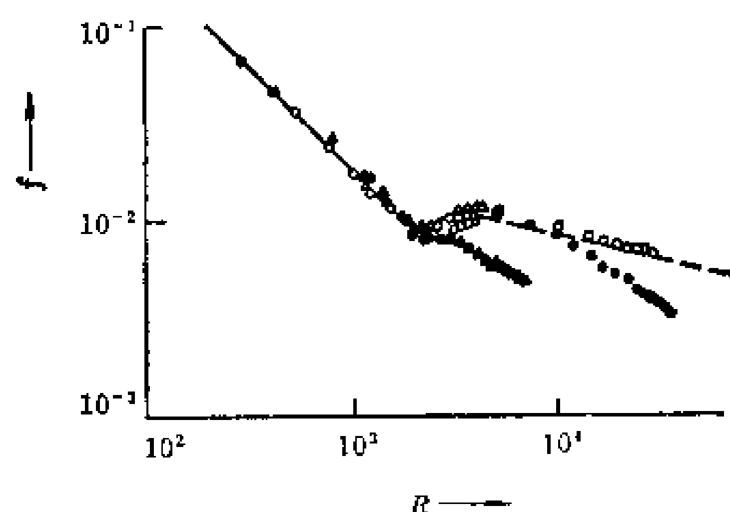


图 7-29 Toms 的实验：雷诺数与阻力系数关系图

0.25% 甲基丙烯酸甲酯的氯苯溶液

∘—溶剂在 0.202 cm 半径的管中流动

●—溶液在 0.202 cm 半径的管中流动

▲—溶液在 0.0645 cm 半径的管中流动

△—溶剂在 0.0645 cm 半径的管中流动

也不会再恢复到原有效能，产生降解原因目前尚不十分清楚，但可以总结出以下几条经验规律。

(1) 降摩阻效率高的高分子化合物比较容易降解。

(2) 高分子分子量的分布中，分子量较高部分最易降解和最先降解。

(3) 凡有支链结构大分子比线型结构大分子降解作用快。

(4) 高分子在良溶剂中降解少，在不良溶剂中降解多。

(5) 所有的高分子在降解过程中开始降解速度快，以后分子量就不再变小，而接近于一个渐近值。

皂类降摩阻剂与上述相反，具有良好的抗降解能力，可以在比较长的时间内使用；即使降摩阻作用有所下降，只要将外力除去，仍能恢复原来的降摩阻效果。所以在原油长途输送管线内用皂类来降摩阻是十分适宜的。

对于高分子化合物降摩阻的机理研究，显然是十分重要的。最初认为这是“切稀效应”的结果，事实上如聚氧乙烯类降摩阻效率很高的高分子化合物，它的稀溶液却是牛顿型液体，并不存在切稀效应。也有人认为在管子内壁上吸附了一层高分子化合物，由于管壁和流体之间产生了一滑动面，从而获得降摩阻效果。事实上降摩阻效果与管壁材料无关，但与管壁的光滑程度有关，表面越粗糙降摩阻效果越差。达到一定雷诺数以后，无论是纯溶剂或者是高分子溶液，在粗糙管子内会失去降摩阻作用。因此用管壁对高分子的吸附来说明降摩阻现象也是说不通的。但是实验证明，在相同条件下，高分子溶液中湍流程度要比原溶剂中的湍流程度少三倍左右。所以有人认为这是由于线型分子的定向作用，在流动时高分子能有所伸张，在伸长时能从湍流中的漩涡吸收能量，由于具有粘弹性，又以弹性切力波形式放出，因此减低了流动阻力。每一种高分子化合物都有一“临界浓度”，即从此浓度开始有降摩阻效果。高分子化合物之间也有降摩阻的“等当量浓度”。即在相同的降摩阻效果之下，它们之间的“相似浓度”。这种浓度都与高分子的长度有关，分子愈长，则临界浓度愈低，效果也愈好。

现在比较统一的观点认为：能量的消耗主要是由于产生了漩涡，而漩涡的产生是在边界上湍流和振动的结果，边界上的漩涡又能诱导产生新的漩涡，由于产生许多小漩涡就要吸收能量，这些能量最终以热的形式放出。如果加入高分子以后，由于分子的伸展会干扰和减弱漩涡的产生。这可以用图 7-30 的简单模型来说明，若一个大分子的一端正好躺在漩涡中心，在区域 I 中是个微

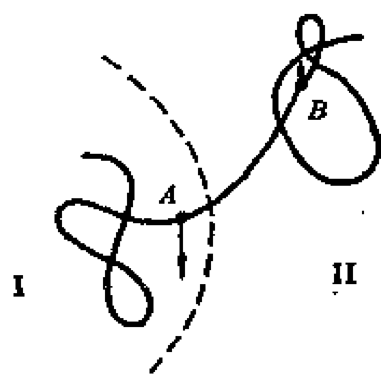


图 7-30 高分子消除漩涡的示意图

小的漩涡，它的自转流动方向如图 7-30 所示，在 A 点上用箭号表示，是向下流动，在区域 II 中，在 B 点上用箭号表示，是向上流动。二个相反方向的作用，引起阻力增加。但是如果有高分子存在于 A 点和 B 点上，这两个相反作用的力能将分子拉长，贮存能量于分子之中，并能消除漩涡，从而得到降阻效果。

目前对降阻效应的各种解释也仅仅是推测而已，还有不少问题仍然无法明确回答。例如有人认为高分子的粘弹性是降摩阻的必要条件，可是有些高分子化合物有良好的粘弹性却无降摩阻效果，也有些高分子化合物粘弹性不强，但有良好的降摩阻能力。还有像大家公认的，线型结构的高分子的伸展和形变是降摩阻的必要条件，那么如何说明不溶性纤维及固体微粒也能产生降摩阻呢？又例如为什么高分子浓度超过某数值时，降摩阻效果反而下降呢？这些十分重要而又很基本的问题，还有待进一步探索。

第八章 高分子溶液

高分子溶液的溶质分子大小通常在胶体分散体系的范围内，所以早期被认为是典型的胶体。例如天然的蛋白质溶液，明胶溶液等，都具有扩散缓慢、不能穿过半透膜等溶胶的基本物理化学性能。因此早期把高分子溶液称为亲液溶胶。随着胶体化学的发展，发现高分子溶液是热力学稳定体系，而溶胶是热力学不稳定体系，二者存在着本质上的差别。另一方面，高分子溶液的溶质是大分子，许多性质又不同于低分子溶液，所以低分子溶液的热力学结论又不能直接用于高分子溶液。总之，高分子溶液与溶胶性质有如下异同点

1. 它们具有三个相同的性质

(1) 高分子溶液与溶胶的粒子大小均在 1 nm～1 μm 之间;

(2) 扩散速度都比较缓慢;

(3) 都不能透过半透膜。

2. 它们在性质上的差异表现在

(1) 高分子化合物能自动溶解在溶剂中，而溶胶粒子不会自动分散在分散介质中;

(2) 高分子溶液属于热力学稳定体系，而溶胶是热力学不稳定体系;

(3) 高分子溶液是均相体系，没有明确界面，Tyndall 效应弱。而溶胶是多相体系，Tyndall 效应强;

(4) 高分子溶液的粘度要比溶胶大得多。

本章主要介绍高分子溶液特有的一些物理化学性质。

§8-1 高分子化合物的分子量和分子量分布

低分子化合物是以单个分子存在，而高分子化合物是由许多结构单位联结而成。例如最简单的天然橡胶(聚异戊二烯)的分子是由几千个—C_5H_8 单位联结而成，其分子式可写成—$(C_5H_8)_p$—。这种小单位称为链节，p 叫作聚合度，其数值一般均在几百以上；所以高分子的首尾结构与链节的差别可以忽略不计，若链节的分子量是 M_0，则高分子的分子量是

$$M = p \cdot M_0 \tag{8-1}$$

最简单的聚乙烯只有一个—(CH_2)—，而蛋白质分子中的小单位有十几种氨基酸，结构就复杂得多。所以只有像聚乙烯一类的化合物 M_0 也可以是结构单位的重量

要符合式(8-1)就要求所有分子都必须具有相同的聚合度 p。可是人工合成的高分子，在聚合或加成过程中，不可能控制到每个分子都具有相同的聚合度，即使是天然蛋白质，除了个别几种外，大多数蛋白质分子也是不均匀的。因而绝大多数高分子化合物是不同聚合度的同系物的混合物。所以每种高分子化合物都具有一定分子量的分布，其分布情况取决于它的合成条件。因此一个高分子化合物的聚合度应当用分子量分布来表示比较确切。但是要得到准确的分子量分布是十分复杂而且不易做到，通常采用高分子的平均分子量，它能反映出高分子的某些特性，可是平均分子量常随所用测定方法不同，所得到平均值涵义也有所差异。

若一个高分子化合物的试样重W克，其中有 n_1 个摩尔单体，分子量是 M_1；二聚体的摩尔数是 n_2，分子量是 M_2，聚合度为 i 的高分子有 n_i 摩尔，其分子量为 M_i，它的摩尔分数 $N_i=\frac{n_i}{\sum n_i}$，重量分数为 $W_i=\frac{w_i}{\sum w_i}$，那么平均分子量有以下几种常用的表示方法。

1. 数均分子量

$$\overline{M}_n=\frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i}=\Sigma N_i M_i$$

2. 重均分子量

$$\overline{M}_W=\frac{\Sigma w_i M_i}{\Sigma w_i}=\Sigma W_i M_i=\frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i}$$

具有一定比例的同系物样品所得数均分子量和重均分子量可以完全不同。例如有两种分子量分别为1000和100000的样品，若两种分子量的分子数相同，那么经计算得：$\overline{M}_n=50500$，$\overline{M}_W=99020$，$\overline{M}_W/\overline{M}_n\simeq2$。如果这两种分子量化合物的重量相同，则$\overline{M}_W=50500$，$\overline{M}_n$仅为1980，这时$\overline{M}_W/\overline{M}_n\simeq25$。对于完全均匀的单分散体系$\overline{M}_W=\overline{M}_n$。所以说明这两种分子量的差别十分悬殊，可以用$\overline{M}_W/\overline{M}_n$的比例来推测高分子化合物的分子量分布情况。

3. 粘均分子量

这是用粘度法测得的分子量。

$$\overline{M}_\eta=\left[\frac{\Sigma n_i M_i^{a+1}}{\Sigma n_i M_i}\right]^{1/a}=[\Sigma W_i M_i^a]^{1/a}$$

当$a=1$时，$\overline{M}_\eta=\overline{M}_W$。通常$0<a<1$，那么$\overline{M}_n<\overline{M}_\eta<\overline{M}_W$。

4. z均分子量和z+1均分子量[注]

$$\overline{M}_z=\frac{\Sigma(w_i M_i)M_i}{\Sigma w_i M_i}=\frac{\Sigma n_i M_i^3}{\Sigma n_i M_i^2}$$

$$\overline{M}_{z+1}=\frac{\Sigma n_i M_i^4}{\Sigma n_i M_i^3}$$

若样品是均匀的单聚物，则仍然符合：$\overline{M}_n=\overline{M}_W=\overline{M}_z=\overline{M}_{z+1}$。如果是多聚体的同系物，则：$\overline{M}_n<\overline{M}_W<\overline{M}_z<\overline{M}_{z+1}$，分子大小愈不均匀，这四种表示方法的差别也愈大。

测定高分子化合物的分子量是利用高分子溶液的某些性质与

[注] 这种表示法不常用，但在某些场合采用这种表示却是方便的。

分子量之间的数学关系而得到的，例如：利用高分子溶液的渗透压、冰点下降等的依数性质，所测得的是数均分子量。如利用与溶液中分子重量有关的一些性质，所得到的是重均分子量。现将几种常见的测定分子量方法列于表 8-1。

表 8-1　高分子化合物的分子量测定

测　定　方　法	适用分子量范围	分子量统计意义
端基分析	$<3\times10^4$	$\bar{M}_n$
沸点上升和冰点下降	$<3\times10^4$	$\bar{M}_n$
渗透压	$10^4\sim10^6$	$\bar{M}_n$
光散射	$10^4\sim10^7$	$\bar{M}_W$
超离心沉降及扩散	$10^4\sim10^7$	$\bar{M}_W$或$\bar{M}_z$
粘度法		$\bar{M}_\eta$

除端基分析外，这些方法都是根据高分子稀溶液性质确定的。这样可以接近于理想溶液条件，便于计算。粘度法适用的分子量范围广，方法简便，但是不能直接测定分子量，要用其它测定分子量方法来校正粘度与分子量之间的经验公式。

要测定分子量分布曲线首先要对高分子化合物进行分子量分级，现在用得最广的是溶解度方法，它是根据化学性质与结构相似的物质可以互相混溶、温度愈低溶剂所能溶解的溶质愈少、分子量愈大溶解度愈小等原理进行的。按照这些原理进行分级的有下列几种方法。

1. 在高分子溶液中逐步加入对高分子化合物不溶的非溶剂，使已溶的高分子按分子量大小依次沉淀下来。

2. 将高分子化合物溶于溶剂与非溶剂的混合液中，逐步蒸馏除去其中的溶剂部分，使所溶的高分子按分子量大小依次沉淀。

3. 将高分子溶液逐步冷却，已溶解的高分子化合物按分子量大小先后沉淀下来。

4. 将高分子化合物在一定量的溶剂中，进行分级溶解。

按照上述任一个方法都可以得到不同分子量的各个级分，但是每个级分仍有一定范围的分子量分布；如果要缩小分布范围可将所得的各级分再进一步分级，测定所得的各级分溶液的物理性质，得到相应的分子量数据。

高分子分子量分布常用累积重量分布曲线、微分重量分布曲线或微分数量分布曲线来表示，各级分的高分子含量可将溶剂除去后，直接称重。表 8-2 是聚苯乙烯溶液的各级分的重量分数的

表 8-2 聚苯乙烯样品的分子量分布

级 分	重量分数	分子量(×10⁴)	级 分	重量分数	分子量(×10⁴)
1	0.2	2.5～3.5	8	10.4	9.5～10.5
2	1.7	3.5～4.5	9	6.0	10.5～11.5
3	3.6	4.5～5.5	10	3.3	11.5～12.5
4	8.4	5.5～6.5	11	1.7	12.5～13.5
5	20	6.5～7.5	12	0.5	13.5～14.5
6	23.8	7.5～8.5	13	0.2	14.5～15.5
7	20.2	8.5～9.5			

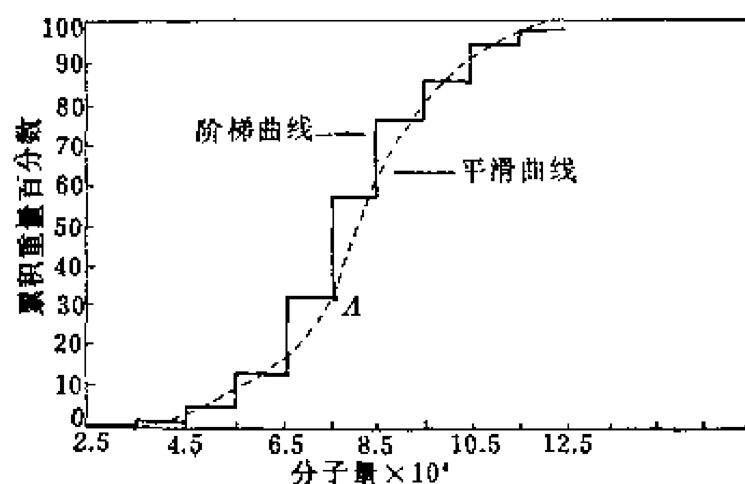


图 8-1 某聚苯乙烯试样累积重量分布曲线

实验数据，用此数据作图如图 8-1 所示，此曲线称为积分分布曲线，如 A 点表示分子量在 75000 以下的高分子试样重量分数，从曲线可以求得各点的斜率，用斜率与相应 M 作图，可以得到微分重量分布曲线；纵坐标为各级分重量分数的变化值 ΔW 除以相应的分子量变化值 ΔM，用分子量作横坐标，作图得图 8-2，在曲线下 M 与 $M+dM$ 之间面积表示此高分子体系中，在此范围内的分子量的重量分数。

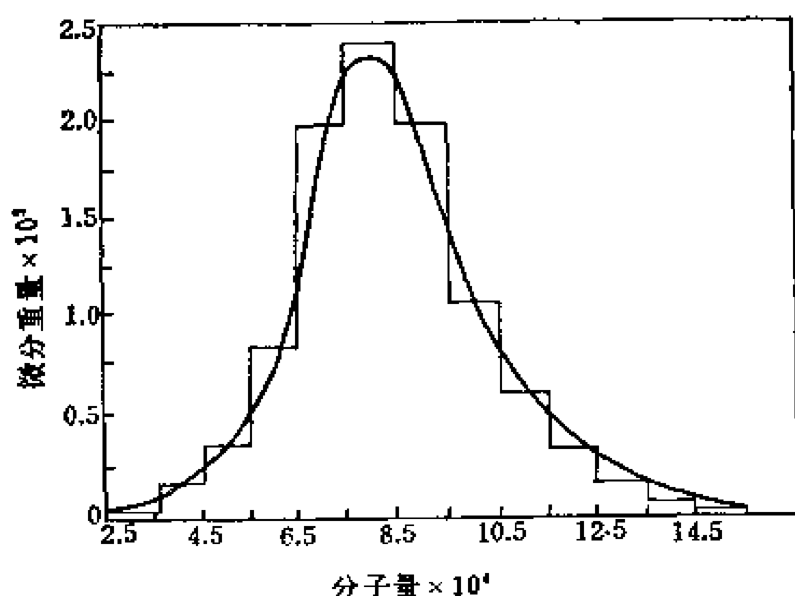


图 8-2 微分重量分布曲线

用分布曲线所表示的高分子分子量分布对高分子的分散程度给以宏观描述。大体说明了分子量分布范围的宽度，但这种分布曲线是否真实反映了分子量的分布情况，目前还很难定论。

自 1964 年以来，应用了凝胶透过色谱法，可以比较快速地测定高分子化合物分子量分布。此法是在一个柱内装入严格控制的具有一定孔径的多孔性凝胶，先用溶剂充满柱内，再将高分子溶液从柱顶注入，然后用溶剂不断淋洗，当溶液流过凝胶柱后，可将大小不同的分子分开，最大的分子先淋洗出，最小的最后流出。用流出体积数和浓度作图就得到分布曲线。如果柱子用已知分子量的

试样校正，流出体积就可以直接代表分子量。

§8-2 在溶液中的高分子形态

决定高分子溶液的性质，不仅是分子量，还与分子的形态有关。无论是天然的、或者是人工合成的高分子多数是长链形；有些高分子在主链上带有支链，支链的发展可得到网形结构，网形结构的高分子是不易溶解，不能形成高分子溶液。所以这里只讨论链形的高分子溶液。

(1) 分子链的柔性与刚性：分子量为 1×10^5 的链形聚乙烯，若将它拉直，所得到的将是一根粗细为0.5nm，长度为 900 nm的细丝。除去外力后，就会自动卷曲成线团型。事实上高分子都是卷曲的，如图 8-3(a)，分子链越柔软，卷曲就越厉害，容易成无规线团；分子链越刚硬，越不容易卷曲，极端情况就成为棒形，如图 8-3(b)，多核苷酸和螺旋状多肽都是简单的螺旋状结构，溶液的物理性质是由棒的长度和半径所决定的。

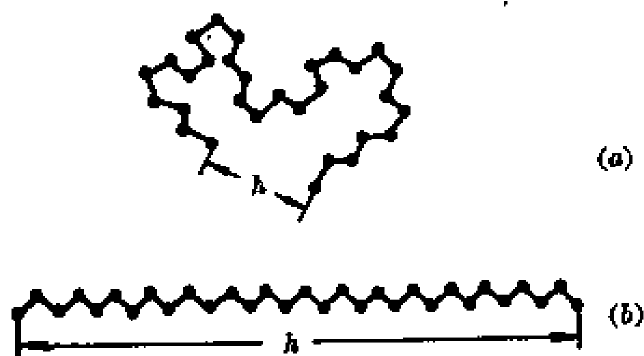


图 8-3 大分子形态和末端距

柔软的高分子链的 C—C 键可以绕着固定键角 (109°28′) 不断地内旋转，据计算乙烷分子在 27°C 时每秒钟变化达 10^{11}—10^{12} 次，因此含有千百个键的大分子长键，可以有许多不同形态，这些形态每时每刻都在变化，各种构象的机遇是不等的。大分子成直

线构象几率几乎最小，呈卷曲构象的几率最大，最可几的线团形叫无规线团。

（2）影响柔顺性的因素：影响因素既有内因也有外因。凡是主链结构、取代基等均属内因。外因是指环境的影响，如温度、溶剂以及添加剂等。

一般说来只有碳氢的链比较柔软，原子间的作用力较小，才不阻碍C—C键的内旋转。当链上有了极性取代基，如：Cl、OH、CN、COOH等、彼此间作用力比较强，C—C键的内旋转阻碍较大，分子链就显得比较刚性。如果取代基相距比较远，不发生相互作用，那么分子链仍然是比较柔顺的，如果分子之间侧链相互作用强烈，如氢键，大分子会盘绕成紧密的球形构象，如球蛋白就是一个典型，还有一些并不完全是球形，而是长圆形或扁圆形的椭圆形球体。

除了链的自身柔顺性外，高分子形态还受到溶剂的支配，这实质上是反映了溶剂化的能力。若溶剂和高分子间的作用力强，超过链节的内聚力，就能使高分子线团舒展松解，这样的溶剂是良溶剂。如果溶剂和高分子之间的吸引力不大，分子的内聚力较强，则高分子线团紧缩，这种溶剂称不良溶剂。

对于聚电解质，即高分子电解质，如蛋白质、部分水解聚丙烯酰胺，聚丙烯酸钠等，分子形态还与介质pH、外加盐类等有关。如明胶在等电点处分子比较卷曲，而在等电点两侧的酸性和碱性介质中，明胶分子比较舒展。

（3）链段——运动的单元：在高分子主链上任何一个单键的内旋转必然影响到前后链节，而位置较远的链节影响要小得多，甚至没有影响。链段就是在主链上能独立运动的小单元。从运动角度看，高分子长链本身就是一个独立的运动单元，而长链内又有许多独立运动小单元，我们称它为链段。高分子的这种运动双重性

是小分子所没有的，链段的长度表征高分子链的柔顺性，倘若链段愈短，则在一定长度的链上其独立运动的单元也愈多，大分子必然能很好地卷曲，因此就显得很柔顺；反之，链段愈长，主链上能独立运动单元少，分子的刚性就愈大。可以设想，如链段和链节一样长，这时分子链的柔顺性达到最理想状态；如果链段与整个高分子链一样长，则分子链呈现刚性，并达到极限，如图 8-3(*b*)。一般高分子链介于上述两者之间，通常具有几个或几十个链段，每个链段含有几十个到几百个链节。

§8-3 溶液中的高分子大小和链节的分布

合成的或天然的高分子多数是线型的，链节的柔顺性处在聚结线团与完全疏松伸展的线团之间。为描述分子形态，这里假定每个大分子都是分子量相等、结构线型、链的长度和结构相同。在图8-3中，每条直线代表链长，每个点代表链节的结构单元的质量。若每个分子共有 z 个结构单元，并假定每个结构单元都是相同的，如果 z 代表键数，那么，只有像聚乙烯一类的简单结构的高分子，才可能 $z=p$，而不包括聚苯乙烯类的结构单元多样的高分子化合物。通常是用平均末端距和平均回转半径的数值来定量说明分子形态。讨论如下。

1. 平均末端距 h_{av}

平均末端距是指伸展在空间的高分子链的两端之间的均方根距，若 h 为无规线团的两个末端之间的直线距离，如图8-3。在溶液中的高分子有出现各种构形的可能性，所以 h 不是一个定值，并具有方向性，需用矢量 $\bar{h}$ 来代表。但是它在任何点上任意方向的几率相等，所以 $\bar{h}$ 的平均值为零。在数学上用均方末端距 $\bar{h}^2$ 来表示链的两端统计平均距离

$$h_{av}=(\bar{h}^2)^{1/2} \qquad (8\text{-}2a)$$

因

$$\overline{h^2}=\overline{\vec{h}\cdot\vec{h}} \tag{8-2b}$$

故

$$h_{av}=(\overline{h^2})^{1/2}=(\overline{\vec{h}\cdot\vec{h}})^{1/2} \tag{8-2}$$

如果分子键可以任意取向，并能自由旋转，则称这种链为自由取向链，其均方末端距为

$$\overline{h^2}=z\cdot l^2 \tag{8-3a}$$

式中 l 是键长，因为式(8-3a)的 h 分布是高斯分布，所以这种模型的链又称为高斯链，当链完全伸展时的长度为

$$L=h=zl \tag{8-3}$$

高分子大多是碳氢链组成，若为饱和碳氢链，则 $l=1.54\text{Å}$，$\theta=180°-109°28'=70°32'$。二个相邻碳键夹角是 $109°28'$，相邻碳原子之间距离可用矢量 $\vec{l}_i$ 来表示，共有 z 个矢量，故

$$\overline{h^2}=\overline{\vec{h}\cdot\vec{h}}=\overline{\left(\sum_i \vec{l}_i\right)\left(\sum_j \vec{l}_j\right)}=\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\overline{(\vec{l}_i\cdot\vec{l}_j)} \tag{8-4}$$

在溶剂中的高分子键的活动是自由的，但它的伸展和转动受到键长和键角的限制。若取分子中三个相互联结的链节来研究，如图 8-4。l_i 和 l_{i+1} 二段可看作是在“一个平面”上，因为“3”点由于键的旋转的各个位置对“1”而言都是相同的，即距离不变。现分析式(8-4)中各项矢量的乘积。

若 $i=j$ 的各项矢量共有 z 对，因为：$\vec{l}_i\cdot\vec{l}_i=l^2$，所以在式(8-4)中共有 $z\cdot l^2$ 项。对于任意一对相邻的矢量：$\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+1}=l^2\cos\theta$，对 i 来说，i 从 1 到 $z-1$ 个，相应的 j 是从 2 到 z 个。如果 j 从 1 到 $z-1$ 个，而相应的 i 也从 2 到 z 个。所以共有 $2(z-1)$ 对。

若为 $\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+2}$ 项的矢量乘积，$\vec{l}_{i+2}$ 可分为两项：平行于 $\vec{l}_{i+1}$ 的 $\vec{l}_a$ 和垂直于 $\vec{l}_{i+1}$ 的 $\vec{l}_b$，见图 8-4，故

$$\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+2}=\vec{l}_i\cdot\vec{l}_a+\vec{l}_i\cdot\vec{l}_b \tag{8-4a}$$

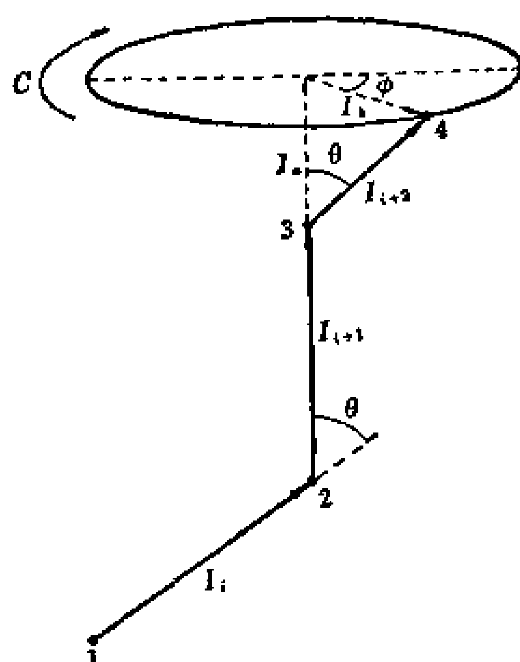


图 8-4 碳氢链的三个连续键

$\vec{l}_b$ 的端点 4 作 c 方向的圆周运动，在圆周上任何一点的几率都是相同的，故 $\vec{l}_b=0$。$\vec{l}_a$ 在 $\vec{l}_{i+1}$ 上的投影为 $l\cos\theta$，因此 $\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+2}=l^2\cos^2\theta$。在式(8-4)中，$i$ 从 1 到 $(z-2)$ 项，j 是从 3 到 z 项，故共有 $2(z-2)$ 对。

$\vec{l}_{i+3}$ 也可以分解为平行于 $\vec{l}_{i+2}$ 的 $\vec{l}_a$ 和垂直于 $\vec{l}_{i+2}$ 的 $\vec{l}_b$，后者的平均值为零。因此 $\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+3}=l^2\cos^3\theta$。在式(8-4)中：$\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+3}$ 共有 $2(z-3)$ 项。依次类推，故式(8-4)可写成

$$\begin{aligned}\bar{h}^2&=zl^2+2(z-1)\cos\theta l^2+2(z-2)\cos^2\theta l^2+\cdots\\&\quad+2(z-k)\cos^k\theta l^2+\cdots+2\cos^{z-1}\theta l^2\\&=l^2[z+2(z-1)\cos\theta+2(z-2)\cos^2\theta+\cdots\\&\quad+2(z-k)\cos^k\theta+\cdots+2\cos^{z-1}\theta]\end{aligned}\qquad(8\text{-}4b)$$

因为 $z\gg\cos\theta$，上式可简化为

$$\bar{h}^2=zl^2[1+2\cos\theta+2\cos^2\theta+2\cos^3\theta+\cdots]\qquad(8\text{-}4c)$$

已知 $\theta=70°32'$，$\cos\theta=0.333$，$\cos\theta<1$，故

$$\bar{h}^2 = z l^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \tag{8-5}$$

如为碳链结构，将 $\cos\theta = 0.333$ 代入，得

$$\bar{h}^2 = 2z l^2 \tag{8-6}$$

上述结果是假定分子键能自由转动，不受任何限制。事实上高分子链的内旋转情况要复杂得多，任何简单情况下也会有某些条件的限制，现用 b 表示链的刚性因素，代表自由转动链节的限制条件，那么真实链的均方末端距为

$$\bar{h}^2 = z l^2 \left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\right) b^2 \tag{8-7}$$

虽然式(8-7)是个经验公式，但是现代试验已能精确地测量 $\bar{h}^2$，因此 b^2 也是可以得到的，一般，$b>1$，与分子链的结构有关。烯烃类聚合物的 b 为 1.5～1.27。聚丙烯为 1.68，聚苯乙烯是 2·43。

高分子的平均末端距应当包括两项物理因子，高分子的链节数 z 以及与高分子性质有关的特性常数：如键长、键角和旋转限制度等。因此式(8-7)对长链线型分子可写成

$$\bar{h}^2 = \beta^2 \cdot z \tag{8-8}$$

式中 β^2 称为高分子特性常数，与溶剂性质无关，仅代表高分子链的相对构象，可是与温度有关，因为分子的内旋自由度依赖于温度。

按习惯使用 z 很不方便，若为简单结构高分子化合物，则 $M = zM_0$，M_0 为结构单元之重，M 是高分子的分子量，则式(8-8)可写成

$$\bar{h}^2 = \beta^2 \frac{M}{M_0} \tag{8-9}$$

M_0 并非一定是高分子单体分子量，与所采用的单元结构有关，即依赖于 z 的选择。如聚苯乙烯，它的单体分子量为104，由于碳链上有两个 C—C 键，按理想结构单元 $M_0=52$。z 是单体数的

两倍，而M_0正好是单体分子量的一半。

以上讨论的是理想情况，溶剂与分子链节之间、链节与链节之间以及大分子之间的作用力均不予考虑，每个链节类似于理想气体的分子。事实上高分子溶液与理想溶液相差甚远，一般用浓度接近于零的方法来得到所谓“理想溶液”状态。然而在浓度很稀时只能减少溶质分子之间的吸引力，而无法消除这两个重要的非理想因素，即(1)链节之间的相互吸引力，(2)高分子溶质占有体积，虽然每个结构单元都作为几何质点处理，但大分子总是会占有一定体积。所以我们不能用低分子的理想溶液的概念来处理高分子溶液。

经实验发现，当温度升高时，因为高分子的溶剂化程度和链节的运动都会随温度升高而增加。可是分子的链节之间吸引力随着温度升高而减弱，如果把占有体积看作分子之间的相互排斥力；那么对于某种体系必然在某一温度下，使两个效应正好相互对消，即吸引力等于排斥力，这时高分子溶液表现出理想性行为，此温度称θ温度。除了温度之外，其它条件(如溶剂性能等)也能使高分子溶液具有理想性质，这些条件称为θ条件。所以高分子溶液的理想条件是链节间的相互吸引所引起的偏差恰好与所占有体积的偏差相互抵消的结果。θ条件简化了高分子溶液的处理，为研究高分子溶液找到了一条方便的途径。

假设理想溶液的均方末端距为$\bar{h}_0^2$，而实际溶液为$\bar{h}^2$，那么可引入一经验常数α，令

$$\bar{h}^2 = \alpha^2 \bar{h}_0 = \alpha^2 \beta^2 z = \alpha^2 \beta^2 \frac{M}{M_0} \tag{8-10}$$

由式(8-10)可知，$\alpha=1$是理想溶液。若$\alpha>1$，高分子在溶液中伸展得很开，溶剂分子与高分子链节之间吸引力大于链节本身吸引力，称之为良溶剂。在不良溶剂中分子链节之间的吸引力占优

势，分子呈紧密线团，所以 $\alpha<1$。这种溶液是不稳定的，容易分成两相。

2. 平均回转半径 R_G

如图 8-5 指出，假定一个柔顺的线型高分子总的结构单元质量重心在 O 点，同时假定每个结构单元质量的重量相同，用黑点代表。令 $\vec{r}_i$ 代表从质量中心 O 到 i 质点的矢量，$\vec{r}_1$ 代表重心到第一个质点的矢量，而 $\vec{h}_i$ 代表从第一个点到 i 个点的矢量，因此

$$\vec{r}_i=\vec{r}_1+\vec{h}_i \tag{8-11}$$

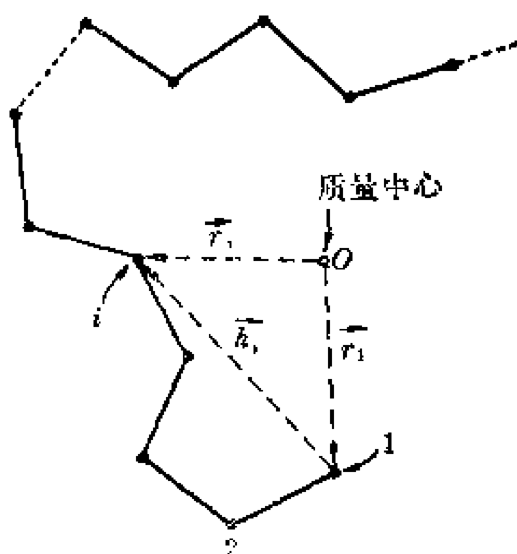


图 8-5 用矢量表示回转半径与末端距关系

由重心定义知：$\sum_i m_i\vec{r}_i=0$，其中 m_i 代表各结构单元质量，因为所有质点质量相同，所以 $\sum_i \vec{r}_i=0$，若共有 z 个单元，则

$$\sum_i \vec{r}_i=z\vec{r}_1+\sum_i \vec{h}_i=0$$

$$\vec{r}_1=-\frac{1}{z}\sum_i \vec{h}_i \tag{8-12}$$

按回转半径定义：

$$R^2=\sum_i m_i\vec{r}_i^2\Big/\sum_i m_i$$

因为各个质点的质量相同，故

$$R^2=\sum_i \vec{r}_i^2/z \tag{8-12a}$$

将式(8-11)代入式(8-12a)得

$$R^2 = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z}(\vec{r}_1+\vec{h}_i)(\vec{r}_1+\vec{h}_i)$$

$$= r_1^2 + \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z}h_i^2 + \frac{2}{z}\vec{r}_1\left(\sum_{i=1}^{z}\vec{h}_i\right) \tag{8-12b}$$

按式(8-12)得

$$r_1^2 = \frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\vec{h}_i\cdot\vec{h}_j$$

及

$$\left(\frac{2}{z}\right)(\vec{r}_1\cdot\Sigma\vec{h}_i) = -\left(\frac{2}{z^2}\right)\left(\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\vec{h}_i\cdot\vec{h}_j\right)$$

所以式(8-12b)改写为

$$R^2 = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z}h_i^2 - \frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\vec{h}_i\cdot\vec{h}_j \tag{8-13}$$

因为 h_{ij} 表示质点 i 和 j 之间的距离，$\vec{h}_i$ 和 $\vec{h}_j$ 的长度为 h_i 和 h_j，故

$$h_{ij}^2 = h_i^2 + h_j^2 - 2\vec{h}_i\cdot\vec{h}_j$$

代入式(8-13)得

$$R^2 = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z}h_i^2 - \frac{1}{2z^2}\cdot\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}(h_i^2+h_j^2-h_{ij}^2) \tag{8-13a}$$

因为

$$\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}h_i^2 = \sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}h_j^2 = z\sum_{i=1}^{z}h_i^2$$

故

$$R^2 = \frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}h_{ij}^2 \tag{8-13b}$$

各种构型的平均回转半径 R_G 应为

$$R_G^2 = \overline{R^2} = \frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\overline{h_{ij}^2} \tag{8-14}$$

式中 $\overline{h_{ij}^2}$ 的物理意义是 i 到 j 个点均方距，若共有 $|j-i|$ 个键，在理想条件下

$$\overline{h_{ij}^2} = \beta^2 |j-i| \tag{8-15}$$

如果一个高分子共有 z 个键，由式(8-8)可得平均末端距为

$$\overline{h^2} = \beta^2 z \tag{8-15a}$$

$$\overline{h_{ij}^2} = |j-i|\overline{h^2}/z \tag{8-15b}$$

由式(8-14)得

$$R_G^2 = \frac{\overline{h^2}}{6} \text{[注]} \tag{8-16a}$$

$$R_G^2 = \overline{R^2} = \overline{h^2}/6 = \alpha^2\beta^2 z/6 = \alpha^2\beta^2 M/6M_0 \tag{8-16}$$

从上式看来平均回转半径与溶剂性质和分子量大小都是有关的。回转半径是高分子在溶液中形态的基本数据，可以通过光散

[注] 由式(8-14)得 $R_G^2 = \frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\overline{h_{ij}^2}$，取 $j>i$ 并利用行列式可得

$$R_G^2 = \frac{1}{2z^2}2\sum_{j}^{z}\sum_{j>i}^{z}\overline{h_{ij}^2},$$

再将式(8-15b)代入得

$$R_G^2 = \frac{\overline{h^2}}{z^3}\sum_{j}\sum_{j>i}|j-i| = \frac{\overline{h^2}}{z^3}\sum_{j}\sum_{i=1}^{j-1} i$$

由数列公式知

$$\sum_{i=1}^{j-1} i = \frac{j(j-1)}{2} \simeq \frac{j^2}{2}$$

$$\sum_{j=1}^{z}\frac{j^2}{2} = \frac{z(z+1)(2z+1)}{6} \simeq \frac{z^3}{6}$$

所以

$$R_G^2 = \frac{\overline{h^2}}{6}$$

射等方法测得。

3. 链节的分布

链节的分布就是描述大分子的各种构形的几率分布，即高分子的末端距为 h 和$(h+dh)$之间链节出现几率$W(h)dh$。这里假设高分子链节之间、链与溶剂之间的相互作用都不予考虑，键的旋转是自由的，不受任何约束。

要求得键的分布几率，先将高分子链的一端作为坐标零点，求距离在 h 和 $h+dh$ 之间高分子末端距出现几率 $W(h)dh$ 如图 8-6 所示。若高分子链节数是z，每一节长度相等。因为链节在空间是任意分布，我们首先考虑在 x 轴上各链节的投影，如果在正方向上链节投影数是 z_+，负方向上链节投影数是 z_-，那么

$$z=z_++z_- \tag{8-17a}$$

因为链节数 z 是很大的，经过大量排列统计，z_+和z_-都接近于$z/2$。如指定某链节数 z_+(也相应有 z_-)，它出现的几率是$W(z_+)$，那么所有链节出现的总几率是 $\Sigma W(z_+)$，它趋近于1/2。因此，我们可以指定 z_+和 z_-都趋近 $z/2$，则

$$z_+=\frac{z}{2}+m$$

$$z_-=\frac{z}{2}-m \tag{8-17b}$$

这里$m\ll\frac{z}{2}$。现在要考虑 z_+的最可几率 $W(z_+)$，它的排列数是 $z!/z_+!z_-!$，全部链节的排列数是 2^z，故

$$W(z_+)=z!/2^z\cdot z_+!z_-! \tag{8-17}$$

因为 z_+和 z_- 均很大，所以可用 stirling 近似

$$\ln x!=\frac{1}{2}(\ln 2\pi)+\left(x+\frac{1}{2}\right)\ln x-x$$

将式(8-17)的两边取对数得

$$\ln W(z_+) = \left(z+\frac{1}{2}\right)\ln z - \left(z_+ + \frac{1}{2}\right)\ln z_+$$

$$-\left(z_- + \frac{1}{2}\right)\ln z_-$$

$$-z\ln 2 - \frac{1}{2}\ln 2\pi \qquad (8\text{-}18a)$$

用式(8-17b)中 m 和 z_+之间的关系，所以 $W(z_+)=W(m)$，可得

$$\ln W(m) = \left(z+\frac{1}{2}\right)\ln z - \left(\frac{z}{2}+\frac{1}{2}+m\right)\ln\left(\frac{z}{2}\right)\left(1+2\frac{m}{z}\right)$$

$$-\left(\frac{z}{2}+\frac{1}{2}-m\right)\ln\left(\frac{z}{2}\right)\left(1-\frac{2m}{z}\right) - z\ln 2 - \frac{1}{2}\ln 2\pi \qquad (8\text{-}18b)$$

因为$\frac{2m}{z}\ll 1$，将对数用级数展开，取前两项

$$\ln\left(1+\frac{2m}{z}\right) = \frac{2m}{z} - \frac{2m^2}{z^2}$$

$$\ln\left(1-\frac{2m}{z}\right) = -\frac{2m}{z} - \frac{2m^2}{z^2}$$

于是式(8-18b)变为

$$\ln W(m) = \ln(2/\pi z)^{1/2} - 2m^2/z$$

或

$$W(m) = (2/\pi z)^{1/2}\exp(-2m^2/z)$$

因为分子链很长，$W(m)$作为连续函数，$W(m)dm$ 表示在m 和 $m+dm$ 之间的几率，故

$$W(m)dm = (2/\pi z)^{1/2}\exp(-2m^2/z)dm \qquad (8\text{-}18c)$$

在任何 m 值情况下，高分子在 x 轴上的末端距投影总是 h_x。因为 z_+和z_-都很大，因此在 x 轴上正方向或负方向各链节投影的平均长度相同。若各链节平均长度是 L，它与 x 轴的夹角是θ，θ可以任意旋转，各种角度的几率相同，可以算出：

$$\overline{\cos^2\theta}=\int_0^\pi \frac{1}{2}\sin\theta\cos^2\theta d\theta=\frac{1}{3}$$

投影的平均长度为：$(\overline{L^2\cos^2\theta})^{1/2}=L/\sqrt{3}$ 故

$$h_x=(z_+-z_-)L/\sqrt{3}=2mL/\sqrt{3} \tag{8-18d}$$

微分得

$$dh_x=\frac{2L}{\sqrt{3}}dm \tag{8-18e}$$

令 $W(h_x)dh_x$ 表示在 h_x 和 h_x+dh_x 之间的末端距的投影几率，则

$$W(h_x)dh_x=\left(\frac{2L}{\sqrt{3}}\right)W(h_x)dm$$

这种表示与用 $W(h_x)dm$ 表示是一样的，故

$$W(h_x)=\frac{\sqrt{3}}{2L}W(m)=\left(\frac{3}{2\pi zL^2}\right)^{1/2}\exp(-2m^2/z) \tag{8-18}$$

利用式(8-18)及式(8-18d)，令 $b^2=\frac{3}{2zL^2}$ 得

$$W(h_x)dh_x=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)\exp(-b^2h^2_x)dh_x \tag{8-19a}$$

以上讨论没有对方向上作任何限制，所以对直角坐标体系的其他三个方向也适用，故

$$W(h_y)dh_y=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)\exp(-b^2h_y^2)dh_y \tag{8-19b}$$

$$W(h_z)dh_z=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)\exp(-b^2h^2_z)dh_z \tag{8-19c}$$

由此可得到距离为 h 的小体积元 $dh_x\cdot dh_y\cdot dh_z$ 内的几率为

$$W(h)dh=W(h_x)W(h_y)W(h_z)dh_xdh_ydh_z$$

$$=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)dh_xdh_ydh_z \tag{8-19}$$

这里 $h^2=h_x^2+h_y^2+h_z^2$，将小体积元的坐标变换为极坐标

$h^2\sin\theta dhd\theta d\phi$，故在相距为 h 的末端距的几率为

$$W(h)dh=\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)h^2\sin\theta dhd\theta d\phi$$

$$=4\pi\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)h^2dh \qquad (8\text{-}20a)$$

或

$$W(h)dh=4\pi\left(\frac{3}{2\pi zL^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3h^2}{2zL^2}\right)h^2dh \qquad (8\text{-}20)$$

从 $W(h)dh$ 还可以得到高分子无序移动的均方根距，按平均值定义

$$\overline{h^2}=\int_0^\infty h^2W(h)dh\Big/\int_0^\infty W(h)dh \qquad (8\text{-}21a)$$

按归一化条件：$\int_0^\infty W(h)dh=1$，故上式

$$\overline{h^2}=\int_0^\infty h^2 4\pi\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)h^2dh=\frac{3}{2}\frac{1}{b^2} \qquad (8\text{-}21)$$

由是

$$\overline{h^2}=zL^2$$

这是没有任何约束的链节均方距，与式(8-3a)结论一致。将此结果代入式(8-20)得

$$W(h)dh=4\pi\left(\frac{3}{2\pi\overline{h^2}}\right)^{3/2}\exp(-3h^2/2\overline{h^2})h^2dh \qquad (8\text{-}22)$$

按式(8-22)计算所得结果是各种链的末端距出现的几率。图8-7是一个有2000个简单碳原子键所组成的有机高分子化合物在理想溶剂中利用式(8-20)及式(8-22)得的末端距分布函数图。

以上讨论的是完全柔顺的线型高分子链的分布，是属于理想状态，实际状态的高分子化合物应当用链段代替链节，也可得到相同的结果，但是链段数 z 要小于实际分子的链节数，同时链段长度

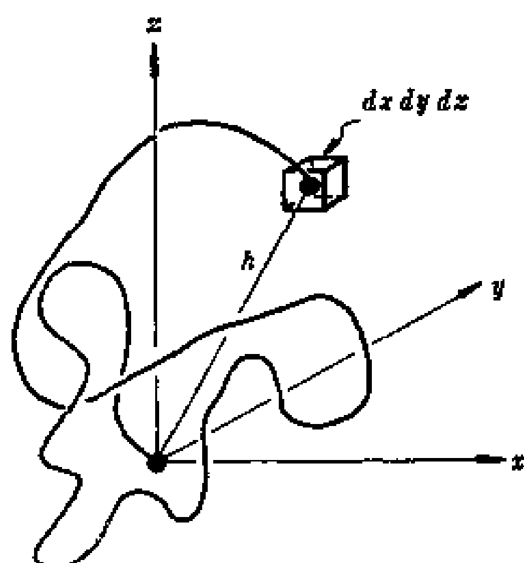


图 8-6　高分子的一端取在坐标零点的空间构形，以及在 $dxdydz$ 小体积元内的几率

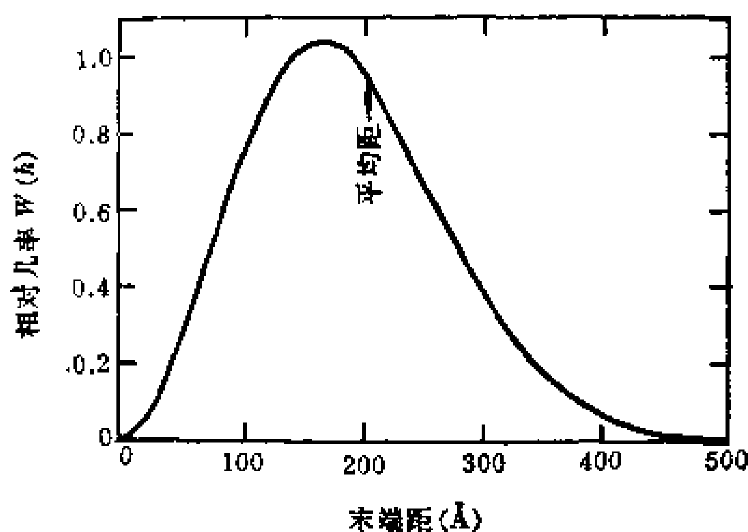


图 8-7　由计算得到的末端距分布函数(高分子理想溶液，分子共有2000 个 C—C 键，$\beta=4.6$Å 或 $h_{av}=206$Å)

大于链节长度。

高分子在溶液中形态的分布是定量研究絮凝、高分子吸附、分散的基础，以上介绍的是最基本的内容。

§8-4　高分子溶液热力学

通常高分子溶液都是非理想溶液，它的非理想性有以下几

种。

(1) 无热溶液(athermal solution)：溶液的混合热为零，或太小而无法观察，称为无热溶液。对高分子溶液而言，即使是$\Delta H_{混合}=0$，但因分子相差悬殊，不能满足溶液熵变为零的条件，故仍为非理想溶液。

(2) 正规溶液 (regular solution)：溶质与溶剂混合时没有熵变化，总体积也不变，但是混合热不是零，称为正规溶液。

(3) 非正规溶液(non-regular solution)：热效应和熵变都不是零。

高分子溶液的混合热既有放热的($\Delta H<0$)，也有吸热的($\Delta H>0$)。高分子在溶液中有很多形态，与固体状态相比，出现形态的几率大大增加，构型熵也增加很多。在ΔH与ΔS两个因素中，ΔH的影响相对小得多，因此不管是吸热的或放热的，一般高分子溶液的ΔG产生负偏差的可能性总是大得多。

虽然高分子溶液的溶质与溶剂分子大小相差十分悬殊，但仍然可以用理想溶液的方法。从熵与热力学几率的关系式来看：$S=k\ln W$，W是高分子在溶液中所出现的构型数目。Flory-Huggins以溶剂作晶格模型来处理，可以得到高分子在溶解过程中的熵变。

1. Flory-Huggins 晶格模型

若一个高分子有z个链节，每个链节与溶剂分子的体积相等[注]。将高分子溶液当作一个晶格，每个位置既可为溶剂分子所占有，也可为高分子链节所占有。图 8-8 表示两维晶格情况。因为溶液混合前后体积不变，溶液的总体积应为$(n_1+z_1n_2)V_1$，n_1和n_2分别表示溶剂和溶质的摩尔数，V_1为溶剂的摩尔体积。在某个指定

[注] Flory 认为：这里的链节概念与以前讨论的略有不同，这里是以溶剂分子大小为标准，不是以结构单元为单位。这种假设与实际相差较大，似乎不够严格。

的晶格内，总的位置数为 N_1+zN_2，而

$$N_1=N_A n_1 \qquad (8\text{-}23a)$$

$$N_2=N_A n_2 \qquad (8\text{-}23b)$$

式中N_A为阿伏加得罗常数，z为配位数，即在晶格中任何一个位置与最相邻的晶格数，例如：立方晶体 $z=6$，六方晶体 $z=12$。

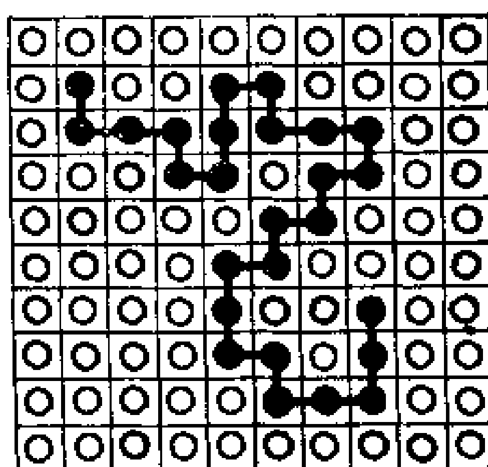


图 8-8 高分子溶液的晶格模型

如果在溶液中已有 N_i 个高分子，现在再加入一个高分子的热力学几率是多少？令 f_i 表示在所有晶格位置中溶质 i 所占的位置分数

$$f_i=zN_i/(N_1+zN_i) \qquad (8\text{-}23c)$$

溶剂所占的位置分数为$(1-f_i)$。所以当再加入一个高分子时，它的第一个链节加入到晶格中的方式数为$(1-f_i)(N_1+zN_2)$，第二个链节只能进入z个空白位置，它的方式数为$(1-f_i)z$。第三个链节应考虑到分子链的柔顺性。若链节完全柔顺，除了一个已被链节所占有外，其他任何z的位置都能进入，故第三个链节方式数为$(1-f_i)(z-1)$。若高分子链节是刚性的，那么第三个链节进入晶格的方式数为$(1-f_i)\cdot 1$，如果用y来代表链节的柔顺性。y的数值在 1 和$(z-1)$之间。z愈大则分子链就愈柔顺。所以第三个链节的方式数为$(1-f_i)y$。第四个一直到 z 个链节都与第三个链节处理方式相同，所以第(N_i+1) 个溶质分子在溶液中出现的方式数为

$$\nu_{i+1}=\frac{1}{2}(1-f_i)^z(N_1+zN_2)zy^{z-2} \qquad (8\text{-}23d)$$

此式右边除以 2 是因为高分子的分子二个末端放置方法数是

无法区分的。这里的 f_i 作为高分子在溶液中均匀分布处理，即从第一链节进入晶格到 z 个链节进入 f_i 都是不变的，只有在较浓的溶液中才能满足此条件。另外还假设链节进入各晶格位置的几率都是等同的，也忽略了链节之间的相互作用。

利用式(8-23c)可以计算全部溶质分子在溶液中能够出现的排列方式数，即 N_2 从零到 N_2-1 的几率总和。当溶质分子往晶格中加完以后，必须再加溶剂分子才能构成溶液，所以还要计算溶剂分子在晶格中排列方式。但是一旦溶质分子位置确定后，溶剂分子彼此是无法区分的，排列方式只有一种，所以全部溶液混合排列的实现方式数只要考虑溶质即可。

$$W=\frac{1}{N_2!}\prod_{i=0}^{N_2-1}\nu_{i+1} \tag{8-23e}$$

因为溶质分子彼此间无法区分，所以除以 $N_2!$。将式(8-23d)代入，并取对数得

$$\ln W=-\ln N_2!+N_2\ln\frac{1}{2}(N_1+zN_2)Z y^{(z-2)}$$

$$+z\sum_{i=0}^{N_2-1}\ln(1-f_i) \tag{8-23f}$$

$$\sum_{0}^{N_2-1}\ln(1-f_i)=\int_{N=0}^{N=N_2}\ln\left(1-\frac{zN_2}{N_1+zN_2}\right)dN$$

令 $\left(1-\frac{zN_2}{N_1+zN_2}\right)=x$，因为

$$\int\ln x dx=x\ln x-x+C$$

故得

$$\sum_{i=0}^{N_2-1}\ln(1-f_i)=-\frac{N_1}{z}\ln\frac{N_1}{N_1+zN_2}-N_2$$

N_2的数目很大，因为是浓溶液，由 Stirling 公式得

$$\ln N_2! = N_2 \ln N_2 - N_2$$

将上述关系式代入式(8-23f)，经运算后得

$$\ln W = N_2 \ln\left(\frac{\mathscr{Z} y^{z-2}}{2N_2}\right) - N_2(z-1) + (N_1+N_2)\ln(N_1+zN_2) - N_1 \ln N_1 \tag{8-23}$$

将高分子溶入溶剂内的整个过程的熵变，用热力学几率表示如下

$$\Delta S_{混合} = k\ln W_{溶液} - k\ln W_{溶剂} - k\ln W_{溶质} \tag{8-24a}$$

由式(8-23)可得到纯溶剂和纯溶质的热力学几率，令 $N_2=0$，为溶剂的热力学几率，则

$$\ln W_{溶剂} = N_1 \ln N_1 - N_1 \ln N_1 = 0 \tag{8-24b}$$

所以纯溶剂只有一种排列方式。令 $N_1=0$，得溶质的热力学几率

$$\ln W_{溶质} = N_2 \ln\left(\frac{\mathscr{Z} y^{z-2}}{2N_2}\right) - N_2(z-1) + N_2 \ln(zN_2) \tag{8-24c}$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta S_{混合} &= k(N_1+N_2)\ln(N_1+zN_2) - kN_1\ln N_1 - kN_2\ln(zN_2)\\ &= kN_1\ln\frac{N_1+zN_2}{N_1} + kN_2\ln\frac{N_1+zN_2}{nN_2}\\ &= -Rn_1\ln\frac{n_1}{n_1+zn_2} - Rn_2\ln\frac{zn_2}{n_1+zn_2}\end{aligned} \tag{8-24}$$

令 ϕ_1 和 ϕ_2 表示溶剂和溶质的体积分数

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1+zN_2},\quad \phi_2 = \frac{zN_2}{N_1+zN_2}$$

则由式(8-24)得

$$\Delta S_{混合} = -k(N_1 \ln\phi_1 + N_2 \ln\phi_2) \tag{8-25a}$$

或

$$\Delta S_{混合}=-R(n_1\ln\phi_1+n_2\ln\phi_2) \tag{8-25b}$$

2. 高分子溶液的无热混合

以上是用Flory-Huggins的晶格模型得到的高分子溶液的混合熵，若为无热混合，$\Delta H=0$，其自由能为

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=RT(n_1\ln\phi_1+n_2\ln\phi_2) \tag{8-26}$$

已知自由能与化学势μ的关系是

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1}=\mu_1-\mu_1^\circ,\quad \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_2}=\mu_2-\mu_2^\circ$$

将式(8-26)代入得

$$\mu_1=\mu_1^\circ+RT\left[\ln\phi_1+\left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2\right]$$

$$\mu_2=\mu_2^\circ+RT[\ln\phi_2-(z-1)\phi_1] \tag{8.26a}$$

已知化学位与活度系数(γ)之间有以下关系

$$\mu_i=\mu_i^\circ+RT\ln x_i+RT\ln\gamma_i=\mu_i^\circ+RT[\ln x_i+\ln\gamma_i] \tag{8.26b}$$

将式(8-26a)与式(8-26b)比较得

$$\ln x_1+\ln\gamma_1=\ln\phi_1+\left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2$$

$$\gamma_1=\frac{\phi_1}{x_1}\exp\left[\left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2\right] \tag{8-27a}$$

$$\ln x_2+\ln\gamma_2=\ln\phi_2-(z-1)\phi_1$$

$$\gamma_2=\frac{\phi_2}{x_2}\exp[-(z-1)\phi_1] \tag{8-27b}$$

以上讨论都是以液相作为晶体来处理，而且把溶质分子（或链节）与溶剂分子使用同一晶格，从分子几何构型及结构来看似乎不符合实际情况，因此要对此理论进行检验。

首先与低分子溶液热力学结果相比较，若$z=1$，则高分子化合物成为常规低分子化合物，则$\phi_i=x_i$，自式(8-24)得$\Delta S=-R\Sigma n_i\ln x_i$，这就是理想溶液的混合熵。同时，$a_i=x_i\gamma_i$，从式(8-27

a)得

$$\frac{f_1}{f_1^0}=a_1=\phi_1\exp\left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2$$

如果仍取 $z=1$, 则上式变为 Raoult 定律的表达式, 也与理想溶液相符。

用实验结果来检验 Flory 的处理方法。图 8-9 是几种高分子溶液的实验结果。虚线是用式(8-25a)、(8-25b)计算的结果, 其他曲线是从测定溶液的活度和温度关系得到的。可以看出, 在浓度较高时($\phi_2\to 1$)计算结果与实际体系相符, 但是在稀溶液中实验与理论相差很大。这种现象也是在 Flory 的预期之内。

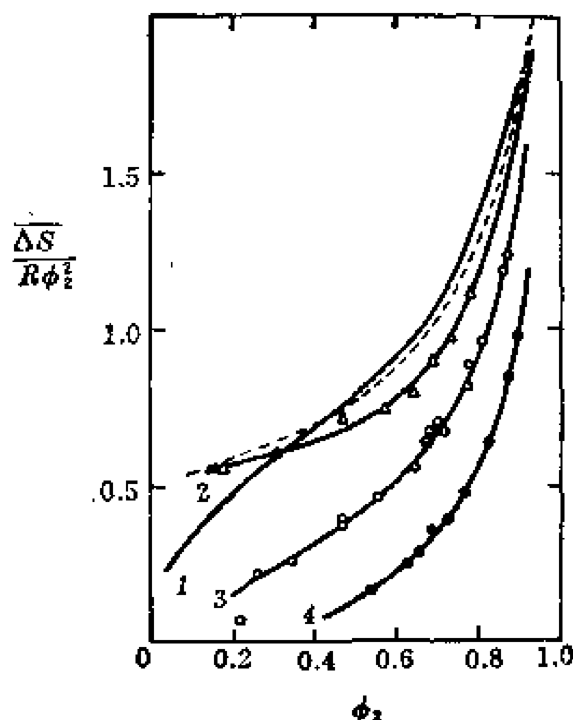


图 8-9　四种高分子溶液的实验结果, 与由式(8-25a)、式(8-25b)计算的结果(虚线表示)相比较

1—苯-橡胶溶液

2—二甲基硅氧烷-苯溶液

3—聚苯乙烯-甲乙酮溶液

4—聚苯乙烯-甲苯溶液

3. 高分子溶液的有热混合

大多数高分子化合物的溶解过程都有热效应，即：$\Delta H_{混合}\neq 0$。如仍采用上述模式，并假设分子间的相互作用仅在最接近的相邻分子间存在，最相邻分子数为$\mathscr{Z}$。令两个相邻分子之间的引力能为$-\varepsilon_{11}$，溶质分子中两个链节之间的引力能为$-\varepsilon_{22}$，溶剂分子与溶质的链节间的引力能为$-\varepsilon_{12}$。若有N_1个溶剂分子和zN_2个溶质的链节，每个溶剂分子周围有$\frac{\mathscr{Z}N_1}{N_1+zN_2}$个溶剂分子及$\frac{\mathscr{Z}zN_2}{N_1+zN_2}$个溶质分子的链节所包围。体系中溶剂分子的位能为$-\frac{\mathscr{Z}N_1\varepsilon_{11}}{2(N_1+zN_2)}-\frac{\mathscr{Z}zN_1N_2\varepsilon_{12}}{(N_1+zN_2)}$，第一项除以2是因为计算成对分子间吸引力的每个分子算了二次。在计算zN_2个链节的总位能时，因为已经考虑了溶剂与每个链节的作用，只要考虑每个链节之间的作用力$-\frac{\mathscr{Z}z^2N_2^2\varepsilon_{22}}{2(N_1+zN_2)}$，所以全部溶液混合后具有的位能为

$$-\frac{\mathscr{Z}}{(N_1+zN_2)}\left(\frac{1}{2}N_1^2\varepsilon_{11}+zN_1N_2\varepsilon_{12}+\frac{1}{2}z^2N_2^2\varepsilon_{22}\right)$$

现在计算n_1个摩尔的溶剂与n_2个摩尔溶质相混合的混合热

$$\Delta H_{混合}=-\frac{\mathscr{Z}N_A}{(n_1+zn_2)}\left(\frac{1}{2}n_1^2\varepsilon_{11}+zn_1n_2\varepsilon_{12}+\frac{1}{2}n_2^2z^2\varepsilon_{22}\right)+\frac{\mathscr{Z}N_A}{2}(n_1\varepsilon_{11}+zn_2\varepsilon_{22})$$

$$=\frac{\mathscr{Z}N_A}{(n_1+zn_2)}\left[-\left(\frac{1}{2}n_1^2\varepsilon_{11}+zn_1n_2\varepsilon_{12}+\frac{1}{2}z^2n_2^2\varepsilon_{22}\right)+\frac{1}{2}(n_1\varepsilon_{11}+zn_2\varepsilon_{22})(n_1+zn_2)\right]$$

$$=\frac{\mathscr{Z}N_An_1zn_2}{(n_1+zn_2)}\left(\frac{1}{2}\varepsilon_{11}+\frac{1}{2}\varepsilon_{22}-\varepsilon_{12}\right)$$

$$\Delta H_{混合}=N_1\phi_2\Delta\varepsilon=zN_2\phi_1\Delta\varepsilon \qquad (8\text{-}28a)$$

式中

$$\Delta\varepsilon = \mathscr{Z}\left(\frac{1}{2}\varepsilon_{11} + \frac{1}{2}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}\right), 令\ \chi = \frac{\Delta\varepsilon}{kT}$$

得

$$\Delta H_{混合} = kT\chi N_1\phi_2 \tag{8-28}$$

χ 是个无因次项，$kT\chi$ 的物理意义是一个溶剂分子浸入纯高分子中($\phi_2 \to 1$)与它周围是同种分子时的能量之差。故

$$\Delta G = kT(N_1\ln\phi_1 + N_2\ln\phi_2 + \chi N_1\phi_2) \tag{8-29}$$

因为$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1}\right] = \mu_1 - \mu_1^\circ$，故得

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\left[\ln(1-\phi_2) + \left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2 + \chi\phi_2^2\right] \tag{8-29a}$$

同样可以得到

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT[\ln(1-\phi_1) - (z-1)\phi_1 + z\chi\phi_1^2] \tag{8-29b}$$

χ 的用途之一是判断高分子溶液的溶剂性质。和低分子溶液一样，混合后体系自由能低于两个纯组分自由能之和的就可溶解。所以在式(8-29a)和(8-29b)中的最后一项为零，则高分子化合物将无限溶解，因为混合熵总是正的。如果 $\chi<0$，则末项是加强了熵变作用，此液体即为该高分子化合物的良溶剂，二者无限混合。若 $\chi>0$，末项削弱了熵变作用，则溶解是有限的，甚至完全不溶。

§8-5 高分子溶液的渗透压

在溶液的依数性测定方法中，只有渗透压法能够测定高分子的分子量；这是因为高分子的分子量很大，摩尔浓度低，所以依数性效应也很小。从表 8-3 中所列数据可以看出，沸点升高效应为 0.001°C，相对应的渗透压值约为 10 cm H_2O 高。现代的实验技术水平，要求温度测准到 0.0002°C 已很不容易，而渗透压要测准到 ±0.01 cm 却并非难事，所以渗透压测定值的准确度是很高的。渗透压法不仅有这些优越性，而且由于半透膜对低分子杂质可透过，

表 8-3 依数性效应比较表

（以苯为溶剂）

分子量	沸点升高($\Delta T_b/c$)($^\circ C \cdot g^{-1} \cdot 100ml^{-1}$)	凝固点下降($\Delta T_f/c$)($^\circ C \cdot g^{-1} \cdot 100ml^{-1}$)	渗透压(Π/c)($g \cdot cm^{-2} \cdot g^{-1} 100ml$)
10,000	0.0031	0.0058	25
50,000	0.0006	0.0012	5
100,000	0.0003	0.0006	2.5

样品中杂质影响可以消除，这是其他方法无法做到的。

改变半透膜的孔径大小，可以控制测定分子量的范围。一般所制备的膜适应于分子量在 $10^4 \sim 10^6$ 之间，若分子量太小则制备合适的半透膜不大容易，分子量太大则液柱升高不多，而难于测准。渗透压与溶液浓度的关系如下

$$\frac{\Pi}{c}=\frac{RT}{M} \tag{8-30}$$

Π 是渗透压，c 是重量浓度，以 $g \cdot ml^{-1}$（克·毫升$^{-1}$）表示，M 是溶质的分子量，这是理想溶液的公式，如果是真溶液，可用浓度的幂次方级数来表示渗透压，即

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left(\frac{1}{M}+B_2c+B_3c^2+\cdots\right) \tag{8-30a}$$

B_2、$B_3 \cdots$称维利系数。高分子的分子量不是单一的，所以渗透压应当是各级分子量贡献的总和，所以

$$\Pi=RT\sum_i(c_i/M_i) \tag{8-30b}$$

因为溶液总浓度 $c=\sum_i c_i$，故

$$\Pi=RT \cdot c/[\sum_i c_i/\sum_i(c_i/M_i)] \tag{8-30c}$$

按数均分子量的定义，则

$$\Pi=RT\frac{c}{\overline{M}_n} \tag{8-30d}$$

或

$$\Pi = RT\left(\frac{c}{\overline{M}_n} + \overline{B}c^2 + \cdots\right) \tag{8-30e}$$

式中 $\overline{B}$ 是平均维利系数，代表高分子溶液的非理想性。一般浓度低于 1% 的低分子溶液可以用理想溶液计算。但是 1% 的橡胶苯溶液的渗透压比式(8-30)计算所得的约高出一倍，这种现象在高分子溶液中是普遍存在的，这是因为高分子溶质间相互作用比较强烈的缘故，所以要测定无限稀释下的渗透压，才能求得高分子分子量。

测定无限稀释溶液的渗透压是通过测定一系列不同浓度溶液的渗透压，以 Π/c 对 c 作图，外推到 Π/c 轴上，由截距 $RT/\overline{M}_n$ 就可以求得分子量。由图 8-10 可见，曲线斜率与弯曲程度是代表与理想情况的偏离程度。这些曲线通常是向上弯曲的，图 8-10 表

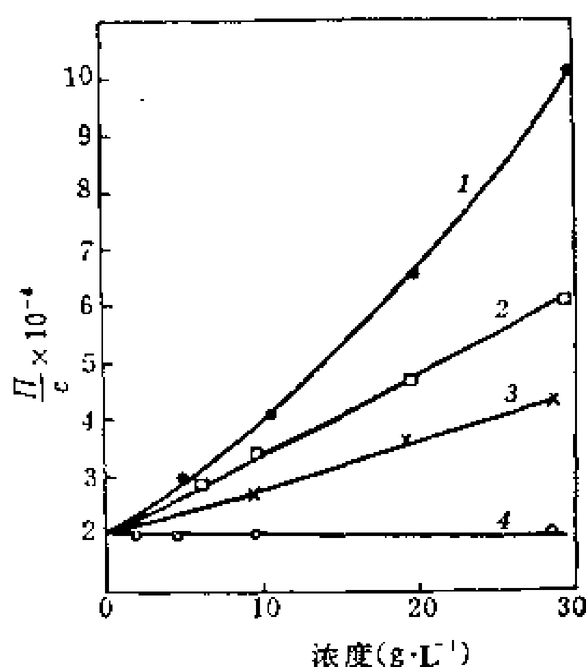


图 8-10 聚甲基丙烯酸甲酯在不同溶剂中的 $\frac{\Pi}{c}-c$ 图

1—$CHCl_3$　　2—苯

3—甲苯　　4—间-二甲苯

明：聚甲基丙烯酸甲酯在不同溶剂中的曲线斜率也各不相同，这是由于高分子与溶剂之间有不同的相互作用，因而理想溶液的偏差也不一样。

我们可以用维利系数来表示高分子溶液与理想溶液的差别。从热力学可得溶剂化学势与渗透压的关系

$$\Pi \bar{V}_1 = -\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^\circ \tag{8-31a}$$

式中 $\bar{V}_1$ 是溶剂的偏摩尔体积，μ_1 是溶液中溶剂的化学势，μ_1° 是纯溶剂化学势，将式(8-29a)代入式(8-31a)得

$$\Pi = \frac{-\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = -\frac{RT}{\bar{V}_1}\left[\ln(1-\phi_2) + \left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2 + \chi\phi_2^2\right] \tag{8-31b}$$

如果是稀溶液 $\phi_2 \ll 1$

$$\ln(1-\phi_2) = -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \cdots \tag{8-31c}$$

则式(8-31b)为

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{V}_1}\left[\frac{1}{z}\phi_2 + \left(\frac{1}{2}-\chi\right)\phi_2^2 + \frac{1}{3}\phi_2^3 + \cdots\right] \tag{8-31d}$$

按晶格模型理论，每个溶剂分子体积相当于每个高分子链节体积，用 $c(\mathrm{g\cdot ml^{-1}})$ 代替 ϕ_2，若溶质密度为 ρ_2，则 $c = \phi_2\rho_2$。那么高分子分子量M为

$$M = z\bar{V}_1 \cdot \rho_2$$

于是得

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left[\frac{1}{M} + \frac{1}{\bar{V}_1\rho_2^2}\left(\frac{1}{2}-\chi\right)c + \left(\frac{1}{3\bar{V}_1\rho_2^3}\right)c^2 + \cdots\right] \tag{8-32}$$

与式(8-30)比较，式(8-32)右边第一项为理想溶液，以下各项代表对理想溶液的偏差。与式(8-30a)相比较，得

$$B_2 = \frac{1}{\bar{V}_1\rho_2^2}\left(\frac{1}{2}-\chi\right), \qquad B_3 = \frac{1}{3\bar{V}_1\cdot\rho^3} \tag{8-32a}$$

当溶液很稀时，式(8-32)中略去右边第三以下各项所引起的偏差很小。所以通常应用时，取两项值已经足够了。

Flory 曾利用热力学超额函数方法对高分子溶液的非理想行为进行了讨论。这种方法不受晶格模型的限制，所以适用范围较宽。已知溶液的化学势为

$$\mu_1-\mu_1^\circ=(\mu_1-\mu_1^\circ)_{理想}+(\mu_1-\mu_1^\circ)_{超额} \tag{8-33}$$

由式(8-30)知

$$\left(\frac{\Pi}{c}\right)_{理想}=RT/M$$

所以

$$(\mu_1-\mu_1^\circ)_{理想}=-\Pi\bar{V}_1=-\frac{RTc}{M}\bar{V}_1 \tag{8-33a}$$

对于任何型式的溶剂的化学势都可以表示为

$$(\mu_1-\mu_1^\circ)_{超额}=\overline{\Delta H}_1-T\overline{\Delta S}_1=RT(\kappa_1-\psi_1)\phi_2^2 \tag{8-33b}$$

式中$\overline{\Delta H}_1$和$\overline{\Delta S}_1$分别为溶剂的偏摩尔焓和熵，κ_1为焓参数，ψ_1为熵参数，按定义得

$$\overline{\Delta H}_1=RT\kappa_1\phi_2^2 \tag{8-34a}$$

$$\overline{\Delta S}_1=RT\psi_1\phi_2^2 \tag{8-34b}$$

由(8-33)各式得

$$(\mu_1-\mu_1^\circ)=-RT\left[\frac{c}{M}\bar{V}_1+(\psi_1-\kappa_1)\phi_2^2\right]$$

于是使式(8-31a)有如下表示

$$\Pi=RT\left[\frac{c}{M}+(\psi_1-\kappa_1)(\phi_2^2/\bar{V}_1)\right]$$

或

$$\Pi/c=RT\left[\frac{1}{M}+(\psi_1-\kappa_1)(\phi_2^2/\bar{V}_1\cdot c)\right] \tag{8-34}$$

以上假设是在整个溶液内高分子链节是均匀分布的，那么

$$\Pi/c=RT\left[\frac{1}{M}+(\psi_1-\kappa_1)\left(\frac{c}{\bar{V}_1\rho_2^2}\right)\right] \tag{8-35}$$

将式(8-35)与(8-32)相比较，两者所不同的是$(\psi_1-\kappa_1)$代替了$\left(\frac{1}{2}-\chi\right)$，因此必须对$\kappa_1$和$\psi_1$两参数的物理意义进行讨论。由

式(8-30a)和式(8-35)知，维利系数B相当于$\frac{1}{\bar{V}_1\rho_2^2}(\psi_1-\kappa_1)$一项。当$B=0$时，高分子溶液表现出理想溶液性质，这个条件称为$\theta$条件，所用的温度称为$\theta$温度。令

$$\theta=\frac{\kappa_1 T}{\psi_1}$$

于是

$$\psi_1-\kappa_1=\psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right) \tag{8-35a}$$

当$T=\theta$时，$\psi_1-\kappa_1=0$。所以$B=0$具有理想溶液性质，式(8-35)可写成

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left[\frac{1}{M}+\frac{\rho_1\psi_1}{M_1\rho_2^2}\left(1-\frac{\theta}{T}\right)c\right] \tag{8-35b}$$

式中M_1和ρ_1分别为溶剂的分子量和密度，与式(8-30a)比较，得

$$B_2=\frac{\rho_1\psi_1}{M_1\rho_2^2}\left(1-\frac{\theta}{T}\right)=\frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2}(\psi_1-\kappa_1) \tag{8-35c}$$

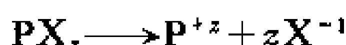
当$T=\theta$时，$B_2=0$，对理想溶液的偏差为零，此时$\psi_1=\kappa_1$，熵因子和焓因子相互抵消。从微观意义上来看，链节间的斥力恰好和相互吸引力抵消，分子间表现出没有相互作用，就表现出理想溶液性质。

维利系数可以代表高分子链节之间、链节与溶剂分子之间相互作用的某种量度，并且还反映了溶剂化程度。在良溶剂中高分子溶解稀释后，使构型的方式数增加，所以$\psi_1>0$，同时高分子溶液的稀释也是一个放热过程$\Delta H<0$，所以$\kappa_1<0$。这样就必然使$B_2>0$。如果在不良溶剂中，高分子呈紧密线团型，链节之间的相互吸引力较强，线团聚结而不疏松。在稀释过程中，$\kappa_1>0$，溶液接近于沉淀。

§8-6 Donnan 平衡——聚电解质的渗透压

前节所讨论的渗透压，只限于高分子化合物是不带电的，如果

是带电的聚电解质情况就复杂了。天然的生物聚合物大多是聚电解质，例如所有的蛋白质、核酸等都是聚电解质，所以研究聚电解质的渗透现象十分重要。若某种高聚物 PX_z，进行如下解离



$$PX_z \longrightarrow P^{+z}+zX^{-1}$$

式中 P^{+z} 代表聚电解质的大离子，z 代表电荷数，X^{-1} 是一价阴离子。用半透膜将此高聚物溶液分开，P^{+z} 是不能透过的，而小离子虽然能透过，但由于大离子的影响需要保持电中性，所以在膜的两边不是均匀分布，这种不相等的平衡叫陶南(Donnan)平衡。

若膜内为蛋白质的钠盐 R^-Na^+，膜外只有一种低分子 NaCl；而且半透膜只允许 Na^+、Cl^- 通过。开始时膜内的 Na^+ 虽然可以穿过半透膜，但要维持膜内外电中性，所以，膜外低分子电解质是成对地穿过半透膜而进入膜内，使膜内也有 NaCl 分子、开始时从膜外经膜内透过的速度大于膜内往膜外透过的速度，到了一定时间以后，由于膜内 NaCl 浓度增加，使这两个速度恰好相等，这就达到了膜平衡。达到平衡时同一组分在膜两侧的化学势相等，即 $\mu_{NaCl(内)}=\mu'_{NaCl(外)}$，所以

$$RT\ln a_{NaCl}=RT\ln a'_{NaCl}$$

或

$$a_{Na^+}\cdot a_{Cl^-}=a'_{Na^+}\cdot a'_{Cl^-}$$

即

$$\frac{a_{Na^+}}{a'_{Na^+}}=\frac{a'_{Cl^-}}{a_{Cl^-}}$$

稀溶液可以用浓度代替活度，如图 8-11 所示，到达平衡时

$$(m_1+x)x=(m_2-x)^2$$

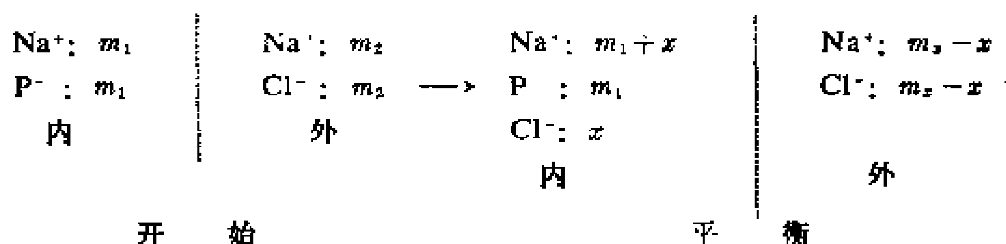


图 8-11 Donnan 平衡示意图

或

$$x=\frac{m_2^2}{m_1+2m_2} \tag{8-36}$$

式中 m 为体积摩尔浓度，下标1、2分别表示膜内外浓度，x 是由膜外进入膜内的体积摩尔浓度。因此膜内外NaCl浓度之比为

$$\frac{[\mathrm{NaCl}]_{外}}{[\mathrm{NaCl}]_{内}}=\frac{m_2-x}{x}=1+\frac{m_1}{m_2} \tag{8-37}$$

如果开始时膜外NaCl浓度很大，即 $m_2\gg m_1$，则式(8-37)中的 $\frac{m_1}{m_2}$ 可以略而不计，$[\mathrm{NaCl}]_{外}=[\mathrm{NaCl}]_{内}$。如果膜外NaCl浓度很稀 $m_2\ll m_1$，则膜内外NaCl浓度之比约为 $\frac{m_1}{m_2}$，这说明NaCl几乎都在膜外，可以认为没有NaCl进入膜内。

由于膜内外NaCl浓度不等，必然有一附加渗透压。若一个蛋白质分子的净电荷是 z，设溶液中蛋白质的起始浓度为 m_2，为保持溶液的电中性，必须有

$$[\mathrm{Cl^-}]_{内}+zm_2=[\mathrm{Na^+}]_{内}$$

$$[\mathrm{Na^+}]_{外}=[\mathrm{Cl^-}]_{外} \tag{8-38a}$$

到达平衡时

$$\{[\mathrm{Cl^-}]_{内}+zm_2\}[\mathrm{Cl^-}]_{内}=[\mathrm{Na^+}]_{外}[\mathrm{Cl^-}]_{外}$$

因此

$$[\mathrm{Na^+}]_{外}=[\mathrm{Na^+}]_{内}\left\{1-\frac{zm_2}{[\mathrm{Na^+}]_{内}}\right\}^{1/2} \tag{8-38b}$$

由于膜内外浓度的差别所引起总的渗透压是

$$\Pi=RT\{m_2+[\mathrm{Na^+}]_{内}+[\mathrm{Cl^-}]_{内}-[\mathrm{Na^+}]_{外}-[\mathrm{Cl^-}]_{外}\}$$

如用重量浓度 c ($\mathrm{g\cdot L^{-1}}$)表示，$c=m_2M$，上式可改写为

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}\left\{1+\frac{[\mathrm{Na^+}]_{内}+[\mathrm{Cl^-}]_{内}-[\mathrm{Na^+}]_{外}-[\mathrm{Cl^-}]_{外}}{m_2}\right\} \tag{8-38c}$$

式中M是蛋白质分子量，在实验室内重量浓度c用$g\cdot ml^{-1}$表示，那么 $c=\frac{mM}{1000}$。

令$[Na^+]_{内}=y$，利用式(8-38a)及式(8-38b)

$$[Cl^-]_{内}=y-zm_2,\quad [Na^+]_{外}=[Cl^-]_{外}=y\left(1-\frac{zm_2}{y}\right)^{1/2}$$

将各项代入式(8-38c)，经运算后得

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}\left\{1+\frac{y}{m_2}\left[1-\left(1-\frac{zm_2}{y}\right)^{1/2}\right]^2\right\} \tag{8-38d}$$

将$\left(1-\frac{zm}{y}\right)^{1/2}$项按二项式定理展开，则

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}\left(1+\frac{z^2m_2}{4y}+\cdots\right)$$

$$=\frac{c}{M}\left(1+\frac{1000z^2c}{4My}+\cdots\right)$$

即

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left(\frac{1}{M}+\frac{1000z^2c}{4yM^2}\right) \tag{8-38}$$

如果电解质浓度较大，可直接用膜外浓度m_2代替y，式(8-38)的右边第一项表示理想溶液的渗透压与分子量关系，第二项是与理想溶液的偏差，可以看作聚电解质溶液的维利系数

$$B_2=\frac{1000z^2}{4M^2y} \tag{8-39}$$

当电解质浓度较大时，可用m_2代替y，即

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left\{\frac{1}{M}+\frac{1000z^2c}{4M_2^2m_2}\right\} \tag{8-38e}$$

式中m_2是NaCl的摩尔浓度，用Π/c与c作图，用外推法所得截距就能求出蛋白质分子量。

这里的维利系数与陶南平衡有关，而膜平衡的效应决定于蛋白质净电荷量、蛋白质溶液的浓度及电解质浓度。因此要消除

Donnan 效应，应当采取如下措施。

(1) 适当调节溶液的 pH 值，使蛋白质处于等电点附近，以降低蛋白质的电离。按理应调节溶液 pH 值在等电点最好，但蛋白质在等电点时容易凝结，所以常常在偏离蛋白质等电点的一个单位来测定渗透压。

(2) 增加膜外扩散电解质浓度，如 NaCl，使 $m_2 \gg m_1$，例如蛋白质浓度 $c_2 = 0.02 \sim 0.03\ g \cdot ml^{-1}$ 时，用 $0.1\ mol \cdot l^{-1}$ 的 NaCl 溶液就能使扩散离子所产生压力差降低到实验误差范围之内。

(3) 降低蛋白质溶液的浓度。

应当注意：式(8-39)中的 B_2 除了陶南平衡效应外，还应当把其它非理想性质考虑在内。这些性质是：高分子电解质之间、高分子电解质与小离子之间以及溶剂之间的相互作用等。

§8-7 渗透压的测定

通过测定某一浓度的溶液渗透压，可以推算有关溶液的热力学基本数据，对于验证高分子溶液理论是很有用的。这里将从三个方面进行讨论。

1. 半透膜：制备理想的半透膜是测量渗透压的关键。理想半透膜应当与溶剂或高分子不起化学反应，也不被溶解。所研究的高分子不能透过，而溶剂分子的透过率却应该很快，以便在短时间内达到平衡。半透膜的制备大多数凭经验，实验室内用得最多的是纤维素膜，有以下几类。

(1) 玻璃纸膜(再生纤维素膜)：它在乙醇中完全不溶胀，而在水中却会膨胀，因此改变水和乙醇的比例就能控制膜的孔径大小。将市售玻璃纸在乙醇水溶液中浸泡一段时间，即得半透膜。也可用碱溶液或 $ZnCl_2$ 溶液来处理。

(2) 火棉胶膜（硝化纤维膜）：是硝化纤维的乙醇乙醚溶液，

如在玻璃板上涂上薄薄一层，干燥后即得半透膜。通常可通过改变乙醇和乙醚的比例、或加入少量非溶剂(水、甘油等)来调节其孔径。

(3) 去硝基火棉胶：能用于有机非水溶液、制备及控制膜的孔径方法与火棉胶相似。

此外还有用细菌纤维素膜、聚乙烯醇膜、聚三氟氯乙烯膜、醋酸纤维膜等。实验表明，用这些膜测定分子量在 3×10^4 以上的，所得数据比较可靠，而分子量低于 1×10^4 的，现有半透膜均不够理想。

科学界普遍认为人工半透膜的发展取决于仿生生物膜的研究。近十年来，用水溶性的高分子化合物沉积于氧化锆微孔陶瓷上，形成了不溶的超薄固态膜，膜的最基本结构和性质与生物膜相似，并具有很高分离效率。最近用骨胶蛋白，用相同方法所得蛋白质膜具有极佳分离功能。生物膜的成功无疑为人工肾提供了极为宝贵的材料，也为合成人工生物膜提供了途径。

2. 渗透压计的选用：目前使用的渗透压计不少，无论选用那一种渗透压计，均需满足以下几点要求。

(1) 到达渗透平衡的速率要快：渗透速率取决于膜的有效面积与测量渗透压的毛细管截面积间之比值大小。膜面积愈大，毛细管截面积愈小，则达到平衡时所需透过半透膜的溶剂量就愈小，而且透过的速度也快，到达平衡时间就缩短，但毛细管不宜过细，否则既易于阻塞又不易洗涤。一般以直径在 0.4mm 以上为宜。

(2) 测量结果要精确，特别是温度涨落影响要小。因此要求体积小、热容量大的渗透池，以便对温度的升降起阻尼作用。但要求毛细管截面积要大一些，因为温度涨落所引起池内溶液体积变化全部由毛细管中液面位置反映出来，毛细管截面积太小会影响读数的精确性。

（3）要求结构简单，操作方便。为了测定几种浓度下的Π值，以求外推到零的数值，所以要求在更换溶液时应避免拆卸渗透装置。

早期使用的是囊式渗透计，膜是用胶棉液制成的直径是1cm的圆筒，套在一截厚橡皮管上，在膜中装满了蛋白质溶液，将一根半径极均匀的毛细管插入橡皮管上端，将渗透压计放入装有溶液的大玻璃管中，把全部装置放入恒温槽内，达到平衡后用测高仪测定毛细管内外液面高度差h，设毛细管升高校正值是h_c，平衡溶液密度是ρ，则渗透压是

$$\Pi=(h-h_c)\rho g \tag{8-40}$$

目前囊式渗透压计已用得不多，最多的是平面膜，按平面膜的位置可分为水平式膜和垂直式膜两大类。当前我国各实验室内用得最广泛的是钱人元[注]等人改进设计的两膜一池型，其结构见图8-12。在池两侧铺上半透膜，用两片黄铜板夹紧，板上有许多小孔，溶液从5处注入后用水银封住毛细管口，将渗透计放入内径为5 cm的大试管内，观察渗透平衡时管2和管3的液柱高的差值，这就是溶液的渗透压。这种渗透计的优点是透明而且易于观察，也易于洗涤。所需溶液也仅4 ml，同时采用了两块半透膜，达到平衡时间也较短。

用测高仪测定液柱高度的精密度是有限的，最多只能达到±0.01 cm。如果能用称重法来代替测高法，那么要求重量准到1×10^{-4} g就很容易，这相当于截面积为1cm^{2}的密度为1的液体，其高度可测准到±0.0001cm，这就使精密度提高了100倍。图8-13是渗透天平示意图。此法灵敏度虽然很高，但对一些实验条件要求更为严格，温度必须控制在±0.005℃以内。

〔注〕 钱人元等，化学学报 22(1956)249。

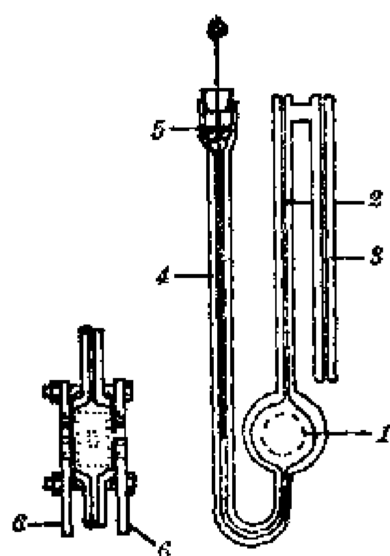


图 8-12　两膜一池型渗透压计
1-渗透池；2-毛细管；
3-参比毛细管；
4-注入溶液用的毛细管；
5-汞；6-黄铜板

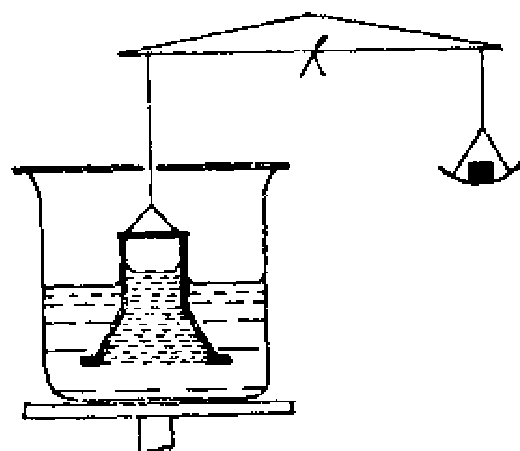


图 8-13　渗透天秤示意图

3. 渗透压的测量：通常有以下三种实验方法。

(1) 渗透压平衡法：让渗透压计装满溶液，然后在恒温下静置一段时间，直到毛细管中液柱达到平衡时为止，记下液柱差值，减去毛细管升高校正值就是渗透压值。此法设备简单方便，可用一系列渗透压计同时进行。其缺点是测定时间过长。

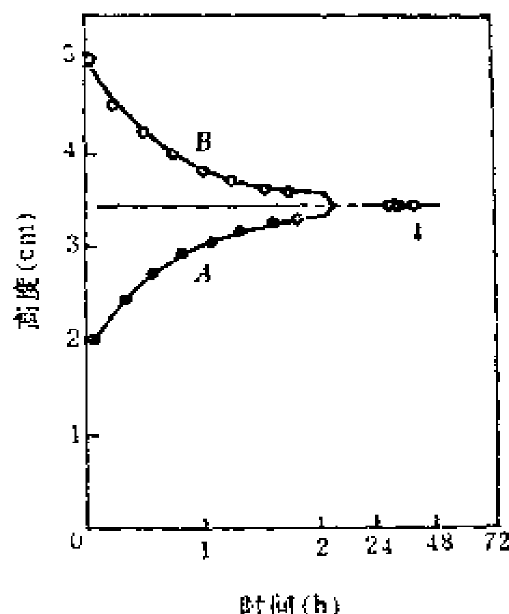


图 8-14　升降中点法测定渗透压。A—上升，B—下降

(2) 升降中点法：先将溶液液面提高到距其渗透平衡值以上 Δh 处，在到达平衡过程中液面逐渐下降，记录各个时间的液柱高度，然后对时间作图，可以得到下降曲线 B，见图 8-14。再将液面

调节到液面平衡值以下 Δh 处，则在平衡过程中液面逐渐上升，得到上升曲线 A，将两曲线中对应于同一时间的点连接起来求其中点。中点水平线的液柱高度即为渗透平衡高度。

(3) 速率中点法：在溶液上面外加压力 p，使溶剂透过半透膜的速率正好等于零，这时从压强 Δh，即得渗透压。此法优点是精确度高，无需等待渗透平衡，可节省时间，其缺点是设备较复杂。

从渗透压法测得的分子量是数均分子量，对未分级的高分子样品，主要反映是试样的低分子量部分。倘若半透膜对分子量较小的高分子有不同程度的渗透性，那么选用不同的半透膜，测得的 $\bar{M}_n$ 可能相差很大。

§8-8 大分子溶液的光散射现象

1. 涨落现象与光散射

纯液体就有明显的光散射，产生散射的根本原因是涨落现象，这就是在部分小体积元内，某一时间的分子数比平均分子数稍多或稍少，由此造成了一个散射光源。这种涨落都是分子级水平，所以小体积元内分子密度变化不大。

溶液的光散射来自两个方面：一是溶剂的密度涨落，二是溶质的浓度涨落。溶剂的光散射部分可以用纯溶剂的光散射来校正，因此所要探讨的是溶质在溶液内的涨落所引起的光散射。

把每立方厘米的溶液分成 N 个体积元，每个小体积元的体积为 Δv，$\Delta v=\frac{1}{N}$。令 $\Delta v\ll\lambda^4$，但每个小体积元内仍有足够多的分子，所以可以用统计方法来处理。若按溶液整体计算，小体积元内平均浓度为 c'，在小体积元内的浓度为：$c=c'+\delta c$，由于浓度的涨落，δc 的数值可正可负，这种涨落是无序的。浓度的涨落引起小体积元内的极化率、折射率以及其他物理量的涨落。但这里仅选

极化率 α 为代表。令 $\alpha=\alpha'+\delta\alpha$。$\alpha'$ 为小体积元内平均极化率，$\delta\alpha$ 为由浓度涨落所引起极化率变化。从式(4-34)知，对任一体积元的散射光强度为

$$i_{(r,\theta)}=\left[\frac{\pi^2(\alpha'+\delta\alpha)^2}{2\lambda^4r^2}\right]I_0(1+\cos^2\theta) \qquad (8\text{-}41a)$$

而

$$(\alpha'+\delta\alpha)^2=\alpha'^2+2\alpha'(\delta\alpha)+(\delta\alpha)^2$$

α'^2 项的散射光强度应等于零，因为共有 N 个体积元，每个体积元浓度相等，总的散射光强因相互干涉为零，而类似于理想晶体。$\delta\alpha$ 净结果也应等于零，因为在小体积元内出现正偏差几率与出现负偏差几率相等，所以在全部 Δv 内的总散射为

$$i_{(r,\theta)}=\left[\frac{\pi^2\overline{(\delta\alpha)^2}}{2\lambda^4r^2}\right]NI_0(1+\cos^2\theta) \qquad (8\text{-}41b)$$

$$i_{(r,\theta)}=\left[\frac{\pi^2\overline{(\delta\alpha)^2}}{2\lambda^4r^2\Delta v}\right]I_0(1+\cos^2\theta) \qquad (8\text{-}41c)$$

$\overline{(\delta\alpha)^2}$ 表示在小体积内对 $(\delta\alpha)^2$ 的时间平均值，而 α 是温度、压力和浓度的函数，$\delta\alpha$ 可表示为

$$\delta\alpha=\left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)\delta p+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)\delta T+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)\delta c$$

此式右边的第一和第二项与从纯溶剂引起的散射是一样的，可以略去。若小体积元是球形的，按 Clausius-Mosotti 公式 α 与 $\tilde{n}$ 有以下关系

$$\alpha=3\Delta v\frac{\tilde{n}_2^2-\tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_2^2+2\tilde{n}_1^2}$$

式中 $\tilde{n}_1$ 和 $\tilde{n}_2$ 表示溶剂和溶质的折射率，若溶剂为水 $\tilde{n}_1=1$，在小体积元内的 $\tilde{n}_2$ 与 1 也相差不大，故

$$\alpha=3\Delta v\frac{\tilde{n}_2^2-1}{\tilde{n}_2+2}\simeq\Delta v(\tilde{n}_2^2-1)$$

以 $\tilde{n}$ 代表 $\tilde{n}_2$，将上式对 c 微分得

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_{T,p}=2\Delta v\tilde{n}\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}$$

$$\delta\alpha=2\Delta v\tilde{n}\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}(\delta c)$$

将 $\delta\alpha$ 代入式(8-41c)得

$$i_{(r,\theta)}=\left[\frac{2\pi^2\Delta v}{\lambda^4 r^2}\cdot\tilde{n}^2\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)^2_{T,p}\right](1+\cos^2\theta)\overline{(\delta c)^2}I_0 \quad \textbf{(8-41)}$$

这里 $\overline{(\delta c)^2}$ 是 $(\delta c)^2$ 的平均值，在小体积元内浓度涨落必然引起体积元内自由能变化，若平均浓度为 c' 时的自由能为 $G(x)$，浓度为 $(c'+\delta c)$ 时的自由能为 $G(x+\delta x)$，令

$$\Delta G(x)=G(x)-G(x+\delta x)$$

因涨落现象浓度变化极小，所以 ΔG 的数值也极小，故 ΔG 用 Taylor 级数展开，并仅取其两项，即

$$\Delta G=\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_{T,p}\delta c+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}(\delta c)^2$$

涨落是对平衡状态所发生的偏差，故 $\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)=0$ 因之

$$\Delta G=\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}(\delta c)^2 \quad \textbf{(8-42a)}$$

我们知道体系在平衡状态时，在小体积元内任一热力学函数与其平均值的偏离的几率，就是涨落值，这种几率是遵守**Boltzman**定律

$$W(\Delta x)\simeq\exp[-\Delta G/kT]$$

所以

$$\delta c=\exp[-\Delta G/kT]\exp=\left[-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}(\delta c)^2/2kT\right]$$

$(\delta c)^2$ 的平均值是

$$\overline{(\delta c)^2}=\frac{\int_0^\infty(\delta c)^2\exp(-\Delta G/kT)d(\delta c)}{\int_0^\infty\exp(-\Delta G/kT)d(\delta c)}$$

$$=\frac{\int_0^\infty (\delta c)^2 \exp\left[-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}(\delta c)/2kT\right]d(\delta c)}{\int_0^\infty \exp\left[-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)(\delta c)/2kT\right]d(\delta c)}$$

积分后得

$$\overline{(\delta c)^2}=kT\bigg/\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} \qquad (8\text{-}42b)$$

按自由能定义，在等温等压下

$$dG=\mu_1 dn_1+\mu_2 dn_2=[-(\bar{V}_2/\bar{V}_1)\mu_1+\mu_2]dn_2$$

式中 μ_1 和 μ_2 分别为溶剂和溶质的化学势，n_1 和 n_2 是在单元体积内溶剂、溶质的摩尔数，$\bar{V}_1$ 和 $\bar{V}_2$ 分别是它们的偏摩尔体积， c 是单位体积内溶质的重量，故 $\frac{n_2}{\Delta v}=\frac{c}{M}$，$M$ 是溶质的分子量，因此 $dn_2=\left(\frac{\Delta v}{M}\right)dc$。故

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}=\frac{\Delta v}{M}\left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c}\right)_{T,p}-\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}\right]$$

利用 Gibbs-Dühem 公式 $n_1 d\mu_1+n_2 d\mu_2=0$，上式就变为

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}=-\frac{\Delta v}{M}\left(\frac{n_1\bar{V}_1+n_2\bar{V}_2}{n_2\bar{V}_1}\right)\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}$$

因为

$$\frac{n_2 M}{n_1\bar{V}_1+n_2\bar{V}_2}=c$$

所以

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}=-\frac{\Delta v}{c\bar{V}_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}$$

将此结果代入式(8-42b)，得

$$\overline{(\delta c)^2}=-\frac{kT}{\Delta v}\cdot c\bar{V}_1\frac{1}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}}$$

将此 $\overline{(\delta c)^2}$ 代入式(8-41)，得

$$i_{(r,\theta)}=\frac{2\pi^2\tilde{n}^2(\partial\tilde{n}/\partial c)^2(1+\cos^2\theta)c}{\lambda^4r^2[-(1/\bar{V}_1kT)(\partial\mu_1/\partial c)_{T,p}]}I_0 \qquad (8\text{-}42)$$

要注意公式推导至此已与小体积元 Δv 无关。从式 (8-30a) 得溶剂的化学势 μ_1 和溶质浓度 c 之间关系为

$$-\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}=RT\bar{V}_1\left(\frac{1}{M}+2B_2c+3B_3c^2+\cdots\right)$$

$$-\frac{1}{\bar{V}_1kT}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}=N_A\left(\frac{1}{M}+2B_2c+3B_3c^2+\cdots\right)$$

式中 N_A 为阿伏加得罗常数，M 为溶质分子量，B_2、B_3、…均为维利系数，式(8-42)变为

$$i_{(r,\theta)}=\frac{2\pi^2\tilde{n}^2(\partial\tilde{n}/\partial c)^2(1+\cos^2\theta)c}{N_A\lambda^4r^2\left(\frac{1}{M}+2B_2c+3B_3c^2+\cdots\right)}I_0 \qquad (8\text{-}42a)$$

因为是稀溶液，只需取一项维利系数，故

$$i_{(r,\theta)}=\frac{2\pi^2\tilde{n}^2(\partial\tilde{n}/\partial c)^2(1+\cos^2\theta)c}{N_A\lambda^4r^2\left(\frac{1}{M}+2BC\right)}I_0 \qquad (8\text{-}43)$$

适用于稀溶液的式(8-43)是光散射的基本公式，只要溶质分子小于光波的波长就能应用，因此可用于测定溶质的分子量。

2. 光散射测定溶质的分子量

通过测定溶液的光散射，可以求出溶质的分子量。从式 (8-43)可以看出影响实验结果的因素比较多，所以引入了 Rayleigh 比 R_θ，并且把溶液的光学性质和其他常数合并成一个常数K。

$$K=\frac{2\pi^2\left(\tilde{n}\frac{d\tilde{n}}{dc}\right)^2}{N_A\lambda^4}, \qquad R_\theta=\frac{ir^2}{I_0(1+\cos^2\theta)}$$

所以式(8-43)可以简单地写成

$$R_\theta=\frac{Kc}{\frac{1}{M}+2Bc}$$

或

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}+2Bc \tag{8-44}$$

若以 Kc/R_θ 对 c 作图，得一直线，其截距和斜率分别为

$$截距=\frac{1}{M}, \quad 斜率=2B$$

从截距可以得到溶质的分子量(或溶胶粒子的摩尔质量)。式(8-44)中的K是体系的光学性质常数，波长λ和折射率n都能通过仪器加以精确测量；但是浓度的变化对折射率影响并不大，所以折射率对浓度梯度$\frac{dn}{dc}$项在稀溶液条件下很不容易测准。近年来使用干涉仪(或示差折射仪)可测准到小数点后的六位数值，因此能测定纯溶剂和稀溶液之间折射率的差别，这就可以满足光散射实验的要求。

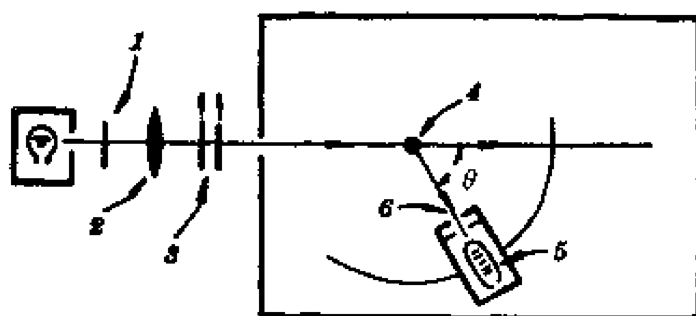


图 8-15 光散射仪示意图。1—滤光片，2—集光镜，3—光栅，4—样品，5—光电倍增管，6—光缝

光散射仪的简单示意图如图 8-15 所示。光源为一汞灯，在其前放置一滤光片，提供单色辐射。大多数情况下选取 436 nm 或 546 nm 波长。样品需绝对干净，避免任何微小灰尘，因此要通过玻璃砂漏斗过滤、或离心除去杂质。装样品的散射池是八角形的石英皿，平面角度分别为：0°、45°、90°、135° 和 180°。散射光强度是通过一个光电倍增管测量，它以散射池为圆心任意移动，其角

度是指入射光线夹角 θ。所以透射光强度就是在 0° 的位置上光的强度。

3. 大分子溶液的光散射——Debye散射理论

以上所讨论的光散射现象仅适用于分散相粒子小于光的波长。除了较小的球蛋白外，绝大多数高分子化合物都超过了光的波长，因此大分子溶液的光散射不可避免要产生干涉现象。先用图8-16来讨论某个粒子大于 $20/\lambda$ 时的散射光，入射光以垂直于平

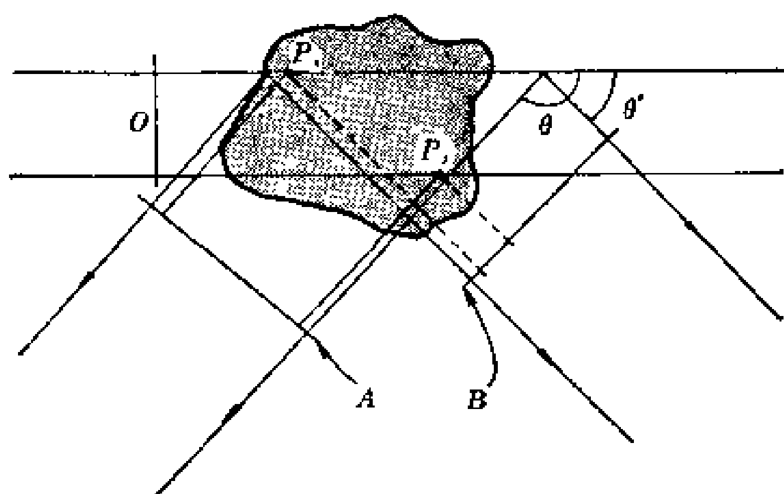


图 8-16 粒子大于$\frac{\lambda}{20}$的光散射

面 O（所有平面均垂直于纸面）方向前进，考察大分子上 P_i 和 P_j 两点，由于入射光的作用在这两点上产生偶极振荡，在与入射光的夹角 θ 的散射光垂直面 A 处观察，达到 A 平面的散射光有不同相位差，OP_iA 的光程小于 OP_jA 的光程，所以从 P_j 点的散射光与 P_i 点的散射光不在同一位相，这种位相差就产生光的干涉，减弱了散射光的强度。

散射光的夹角 θ' 的垂直于 A 平面的参考平面 B，显然 OP_iB 和 OP_jB 之间差别要小于 OP_jA 和 OP_iA 之差。所以在 B 平面上的光干涉和散射光强度的减弱均小于 A 平面。如果在 $\theta=0$ 的平面上观察，这种位相差就不存在了，与 P_i 和 P_j 两点所在位置无

关，没有干涉现象。

大分子的散射中心是多个偶极振荡，彼此都是固定的不同相振荡，不能再把各个点视为独立散射体，必须考虑这些散射中心之间的干涉，包括来自分子内所有散射点对散射光之间的干涉，还要考虑由于布朗运动对大分子散射影响，所以问题十分复杂。这里引进一个散射函数 $P(\theta)$，其物理意义是：在 θ 角上的散射强度与粒子具有同样分子量(同样个数的散射偶极)，但大小与光的波长相比是无穷小时，所观察到的散射强度之比，用下式表示

$$P(\theta)\equiv\frac{\text{大粒子散射强度}}{\text{无干涉散射强度}} \tag{8-45}$$

$P(\theta)$一般小于 1，当 θ 角减小时 $P(\theta)$就增大，当 $\theta=0$ 时，$P(\theta)=1$。这里假设在溶液中溶质分子都是大小相等，彼此都是独立的，亦即是高分子稀溶液。

把图 8-16 画成立体三维空间示意图，如图 8-17 所示，在某个位置上有大分子，P_i 点代表大分子的某个简单散射源，可以想象在整个大分子体积内这种散射源很多，对于链型高分子很自然会

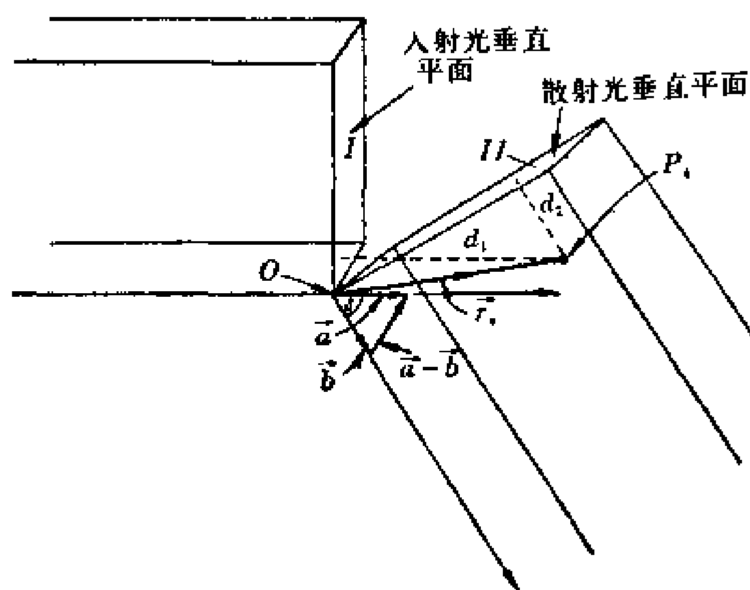


图 8-17　大分子中只考虑一点 P_i 的立体散射示意图

选择一个链节代表一个散射源。在为数众多的散射源中，我们任意选择O点作为参考点，并以它作为原点。在O点作一平面，令入射光正好垂直于此平面，在θ角处观察光的散射。令$\vec{a}$和$\vec{b}$分别代表在O点上入射光和散射光的矢量，两矢量的夹角为θ，光程之差为$\vec{a}-\vec{b}$，因为是等腰三角形$|a|=|b|$，可以得到$\vec{c}$

$$\vec{a}-\vec{b}=2\vec{c}\sin\frac{\theta}{2} \tag{8-46a}$$

从入射平面I到观察点的光程为：$d_1+(D-d_2)$，D是平面II到观察点的距离，在图8-17中画出各项意义。令$\vec{r}_i$为O点到P_i点的矢量，d_1是$\vec{r}_i$在$\vec{a}$上的投影，d_2是$\vec{r}_i$在$\vec{b}$上投影。即$d_1=\vec{r}_i\cdot\vec{a}$，$d_2=\vec{r}_i\cdot\vec{b}$。故光从$O$点达到观察点的距离为

$$\Delta_i=D+\vec{r}_i\cdot(\vec{a}-\vec{b})=D+2(\vec{r}_i\cdot\vec{c})\sin\frac{\theta}{2} \tag{8-46b}$$

不同散射点将有不同的Δ_i，各点的Δ_i差值是产生位相差的原因。对于第i个点上散射，若只考虑电向量，同时把这个点作为原点，则

$$E_i=K\cos 2\pi(\nu t-\Delta_i/\lambda)$$

λ为光的波长，ν为其频率，若有z个散射点，则总散射可表示为

$$E_s=\sum_{i=1}^{z}E_i=K\sum_{i=1}^{z}\cos 2\pi(\nu t-\Delta_i/\lambda)$$

散射光强应为整个周期的E_s^2平均值，因此得

$$i_\theta=K\frac{1}{\frac{1}{\nu}}\int_{t=0}^{1/\nu}\left(\sum_{i=1}^{z}\cos A_i\right)^2 dt$$

式中$A_i=2\pi(\nu t-\Delta_i/\lambda)$，经计算

$$\left(\sum_{i=1}^{z}\cos A_i\right)^2=\left(\sum_{i=1}^{z}\cos A_i\right)\left(\sum_{j=1}^{z}\cos A_j\right)$$

$$= \sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\cos A_i \cos A_j$$

$$= \sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\left[\frac{1}{2}\cos(A_i - A_j) + \frac{1}{2}\cos(A_i + A_j)\right]$$

故

$$i_\theta = K\nu \int_{t=0}^{1/\nu} \sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\left\{\frac{1}{2}\cos 2\pi(\Delta_i - \Delta_j)/\lambda\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\cos 2\pi[2\nu t - (\Delta_i + \Delta_j)/\lambda]\right\} dt$$

其中与时间有关项的积分为零。

$$i_\theta = K\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\cos 2\pi(\Delta_i - \Delta_j)/\lambda$$

如果是小粒子的散射，任意 i 和 j 两点的$(\Delta_i - \Delta_j)$比 λ 要小得多，即 $\Delta_i - \Delta_j \simeq 0$，故 $\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z} 1 = z^2$，没有干涉的散射光强为 i'_θ，$i'_\theta = K(z)^2$，根据 $P(\theta)$的定义，得

$$P(\theta) = \frac{i_\theta}{i'_\theta} = \frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\cos 2\pi(\Delta_i - \Delta_j)/\lambda$$

$\Delta_i - \Delta_j$ 可用矢量来表示，将式(8-46b)代入

$$P(\theta) = \frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\cos\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}[(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\cdot\vec{c}]$$

又令 $h \equiv \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}$，$(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$用 $\vec{r}_{ij}$ 来代替，

$$P(\theta) = \frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\cos h(\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c}) \qquad (8\text{-}46c)$$

以上结果适用于所有质点均在固定情况下的散射，实际上粒

子都有布朗运动。如要研究布朗运动对粒子在各个方向上散射影响，可以先固定 $\vec{c}$，然后研究 $\vec{r}_{ij}$ 在任意转动下的结果，就相当于质点任意方向的散射。于是就得到各种可能的方向上 $P(\theta)$ 的平均值。若 $\vec{c}$ 和 $\vec{r}_{ij}$ 之间夹角为 α，则 $\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c}=r_{ij}\cos\alpha$。

由图 8-18 可见，α 和 $\alpha+d\alpha$ 之间环形带的几率数值正比于 $2\pi r_{ij}\sin\alpha d\alpha$，故

$$\overline{\cos h(\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c})}=\frac{\int_0^\pi \cos(hr_{ij}\cos\alpha)2\pi r_{ij}\sin\alpha d\alpha}{\int_0^\pi 2\pi r_{ij}\sin\alpha d\alpha}$$

$$=\frac{\int_0^\pi \cos(hr_{ij}\cos\alpha)\sin\alpha d\alpha}{\int_0^\pi \sin\alpha d\alpha}$$

$$=\frac{\int_0^\pi \cos(hr_{ij}\cos\alpha)d(hr_{ij}\cos\alpha)}{\int_0^\pi \sin\alpha d(\alpha hr_{ij})}$$

$$\overline{\cos h(\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c})}=\frac{\sin(hr_{ij})}{hr_{ij}} \tag{8-46d}$$

方向无序的散射粒子的 $P(\theta)$ 应为

$$P(\theta)=\frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\frac{\sin(h\cdot r_{ij})}{hr_{ij}} \tag{8-46}$$

此式对于偏振光和非偏振光都是适合的，z 是分子内的散射中心数，也可以作为链节数(或原子数)。r_{ij} 是任何一对 i 和 j 中心的距离。为取其极限形式，用 Taylor 级数来代表 $\sin x/x$，得下列展开式

$$\frac{\sin hr_{ij}}{hr_{ij}}\simeq 1-\frac{(hr_{ij})^2}{3!}+\frac{(hr_{ij})^4}{5!}-\cdots \tag{8-47a}$$

当 $h\to 0$，或 $r_{ij}\to 0$ 时，式(8-47a)等于 1，所以由式(8-46)得

$$P(\theta)\simeq\frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}1=\frac{1}{z^2}\cdot z^2=1$$

所以在角度 θ 很小，波长 λ 很长，或粒子间距 r_{ij} 很小的情况下，大分子的散射可接近于 Rayleigh 散射。由图 8-19 可以看到，当 $\theta=0$ 时，散射光的前向光没有位相差，当 θ 大于零时，$P(\theta)$ 总

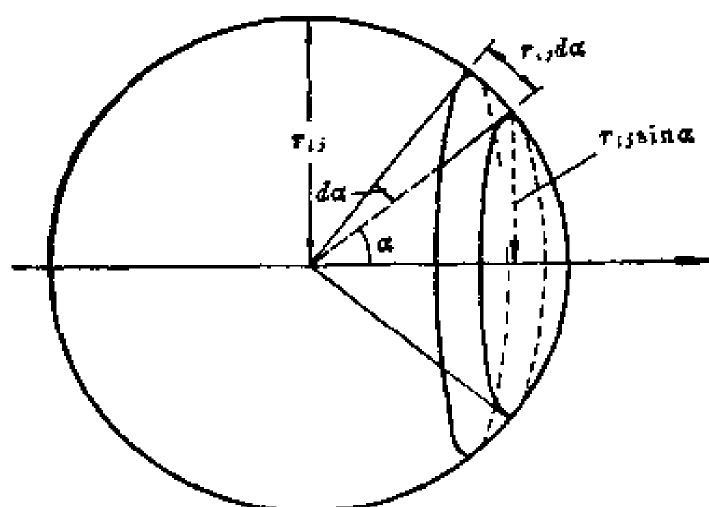


图 8-18

是小于 1，就是说在这些方向上一个伸展的大粒子散射强度总是小于紧密的同分子量小粒子。所以高分子溶液的散射强度，根据 $P(\theta)$ 的定义，只要把 $P(\theta)$ 乘上式 (4-38)的 Rayleigh 散射表示式，即得图 8-19 中的虚线，它表示大分子在各个角度上的散射。

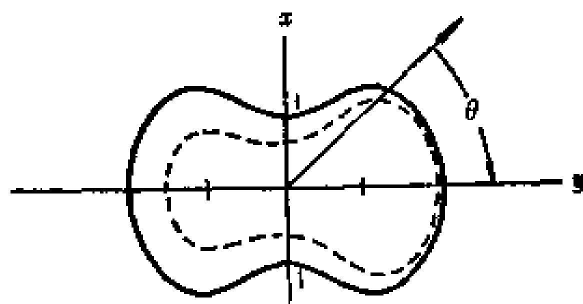


图 8-19　在 xy 平面上的散射强度，粗线表示 Rayleigh 散射强度，虚线是大粒子散射情况，两者都是 θ 函数

4. 光散射测定高分子分子量

如果要确定分子大小与光散射强度的关系，为了方便，只考虑式(8-46)中的前两项，因而

$$P(\theta)=\frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}1-\frac{h^2}{6z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}r_{ij}^2 \qquad (8\text{-}47)$$

此式右边第一项为一，第二项中存在一个大分子平均回转半径 R_G 的因素，由式(8-14)可知

$$R_G^2=\frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}r_{ij}^2$$

所以由式(8-46)及(8-47a)得

$$P(\theta)=1-\frac{h^2R_G^2}{3}+\cdots=1-\frac{16\pi^2R_G^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots \qquad (8\text{-}48)$$

在推导过程中没有给高分子的形状作任何规定，所以光散射还能得到回转半径的数值。

因为大分子的实际溶液的散射依赖于测定角度、距离以及溶液浓度，所以引入了 Rayleigh 比 R_θ，在计算时就比较方便，按 $P(\theta)$的实际意义，Rayleigh 比为

$$R_\theta(\text{实际测得})=P(\theta)\times R_\theta(\text{无干涉})$$

所以式(8-44)应改写为

$$Kc/R_\theta=\frac{1}{P(\theta)}\left(\frac{1}{M}+2Bc\right) \qquad (8\text{-}49)$$

若 $\theta\to0$，在式(8-48)中取两项已足够，即

$$P(\theta)=1-\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2}$$

因为 $x\ll1$，故 $\frac{1}{(1-x)}\simeq1+x$，所以

$$\frac{1}{P(\theta)}=1+\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2}$$

因此由式(8-49)可得到下列近似式

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\left(1+\frac{16\pi^2R_G^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right)\left(\frac{1}{M}+2Bc\right) \tag{8-50}$$

这是大分子分子量与散射光强关系式，所以通过测定散射光强就能获得分子量 M。但是这里需要两个外推值，即角度 θ 和浓度 c 都要外推到零。Zimm 解决了这个问题，他在一张图内运用两种外推以求得 M，此法称为 Zimm 法。见图 8-20，这张图通常称为 Zimm 图。

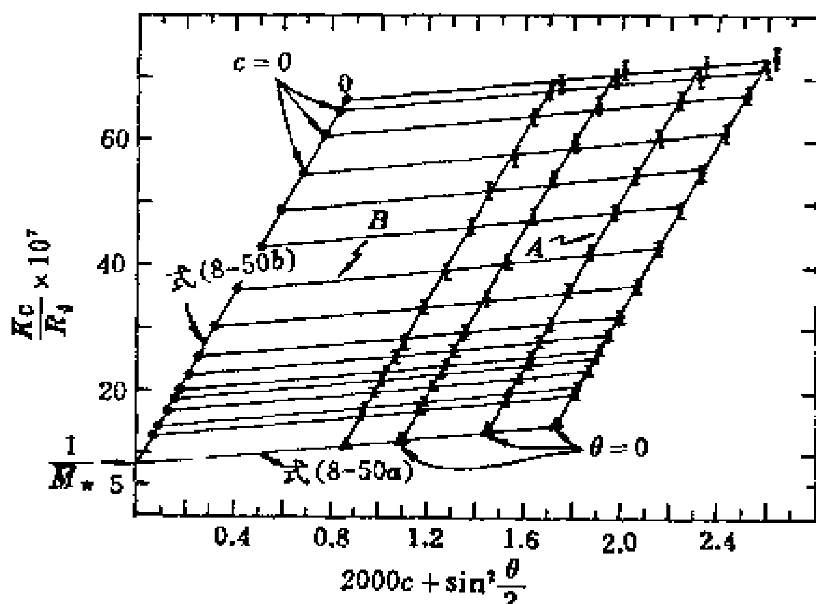


图 8-20　硝化纤维在丙酮溶液中的 Zimm 图

以 Kc/R_θ 对 $\left(\sin^2\frac{\theta}{2}+kc\right)$ 作图，k 是任意常数，为作图方便，这里取 $k=2000$。在每一个指定的 c 和 θ 值下，在光散射仪内就能测得一个相应的 R_θ，同时在横坐标上标出 $\left(\sin^2\frac{\theta}{2}+kc\right)$ 的一段距离，再从所得到的 R_θ 在纵坐标上找出其位置。现在先固定某一浓度，得到高分子溶液在不同角度的散射光，相应地可有一系列 R_θ 值，将此一系列数据在图上排列，将得到线 A，几个浓度就有几条相互接近于平行线 A。当 θ 趋近于零时的散射，在图中也可相应

地得到一条线，在图中已标明，代表这个样品的各个浓度在零角度上的散射，按式(8-50)，这条线的方程式是

$$\left.\frac{Kc}{R_\theta}\right|_{\theta=0}=\frac{1}{M}+2Bc \tag{8-50a}$$

从这条线的截距和斜率就可求得 M 及 B。

如果选择某一散射角，但用不同浓度，按上述步骤求得一系列点，把这些点组成线 B，外推到 $c=0$ 处点；这代表在一定的 θ 值，当 $c\to0$ 时的 Kc/R_θ 值。按式(8-50)，一系列浓度接近零的点，所组成曲线方程式为

$$\left.\frac{Kc}{R_\theta}\right|_{c=0}=\frac{1}{M}\left\{1+\frac{16\pi^2}{3}\frac{R_G^2}{\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right\} \tag{8-50b}$$

由此式的截距可求得分子量 M，由斜率求出平均回转半径 R_G。

用光散射法所求得高分子分子量是重均分子量，R_G 为 z 均值。当 c 接近于零时，由式(8-49)得

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{P(\theta)}\frac{1}{M} \tag{8-51}$$

若共有 i 个分子量组成的高分子，R_θ 应当是每个组成的贡献总和；所以式(8-51)可写成

$$R_\theta=K\sum_i M_i c_i P_i(\theta) \tag{8-51a}$$

已知 $Kc=K\sum_i c_i$，将式(8-51)进行变换可得到

$$\begin{aligned}\frac{Kc}{R_\theta}&=\frac{\sum_i c_i}{\sum_i M_i c_i P_i(\theta)}\\&=\sum_i c_i\Big/\left[\sum_i M_i c_i-\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\sum_i M_i (R_G)_i^2 c_i\right]\end{aligned} \tag{8-51b}$$

若令

$$\langle R_G^2\rangle_z=\frac{\sum_i M_i c_i (R_G)_i^2}{\sum_i M_i c_i}=\frac{\sum_i n_i M_i^2 (R_G)_i^2}{\sum_i n_i M_i^2}$$

式中 n_i 为 i 种分子的摩尔数，故式(8-51b)为

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M_W}\left(1+\frac{16\pi^2\langle R_G^2\rangle_z}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right) \qquad (8\text{-}52)$$

表 8-4 是由光散射法所求得的 M 和 R_G 值，显然 R_G 值有赖于分子形状大小。如果保留式(8-48)的高次项，则散射关系将更明显的依赖于大分子形状。

表 8-4　光散射的代表性数据

样　　品	$\overline{M_W}$	R_G(Å)
肌球蛋白	4.93×10^5	468
聚苯乙烯	3.2×10^6	494
D N A	4×10^6	1170
烟草花叶病毒	39×10^6	924
溶 菌 酶	1.41×10^4	15.2

光散射法是测定大分子分子量及其大小的有力工具，但是也有一定限制。通常在 $0.05\leqslant\frac{R_G}{\lambda}\leqslant0.5$ 的范围内才适用。目前实验室内常用光源是紫外光，波长在 20 nm 到 200 nm 之间，因此适用的粒子大小范围是可以估算的。因为粒子太小则散射光太弱，而测不准。粒子过大，要使 θ 接近于零时进行光散射测定是很困难的。事实上由于衍射效应，散射光小于 5° 是很难测量的。

§ 8-9　高分子溶液的粘度

高分子溶液具有高粘性，这是它主要特征之一。产生高粘性的原因主要是：(1) 高分子化合物的分子所占体积很大，阻碍了介质的自由移动；(2) 高分子的溶剂化作用，束缚了大量“自由”

液体，特别是良溶剂这个影响尤为显著。(3) 高分子之间的相互作用，这一点在浓度稍浓时更明显。由于这些因素高分子溶液常表现出高粘性及较强的结构粘度。在这三种因素中(1)(3)两项与高分子溶液的浓度有关，若浓度趋近于零，其影响也将接近于消失。这里仅介绍稀溶液情况下的粘性，即主要讨论第二项因素。

高分子化合物一般都有它的良好溶剂，其溶剂化能力使部分溶剂附在高分子上，作为高分子的一部分一起流动，也有部分溶剂因粘附力不强，在一定流速下脱离高分子变成自由分子。

设某种高分于的溶剂化因子为 δ_1，它表示与每克干的高分子化合物溶剂化的溶剂克数。若为两组分体系，即只有溶质和溶剂，高分子的分子量为 M，每个水化粒子的质量为 m_h，则

$$m_h = M(1+\delta_1)/N_A \tag{8-53}$$

若体系内含有 g_1 克溶剂，g_2 克高分子化合物。溶剂的比容是随溶剂与高分子结合的紧密程度而改变，若 v_1^0 是纯溶剂的比容，v_1 是与高分子结合以后各种溶剂化分子的平均比容，v_2 为高分子粒子的各个部位的平均比容，那么每个高分子粒子的体积为

$$v_h = \frac{M}{N_A}(v_2 + \delta_1 v_1) \tag{8-54}$$

其实 δ_1 包括有两个部分，即紧密结合的溶剂与外层疏松溶剂，外层溶剂与纯溶剂的比容相差不大，所以总体积 V 应为

$$V = g_2 v_2 + g_2 \delta_1 v_1 + (g_1 - g_2 \delta_1) v_1^0$$

式中 $g_2\delta_1$ 表示被高分子溶剂化的溶剂重量，若是稀溶液，δ_1 可作为与浓度无关的常数，将上式微分就可以得到溶质的偏比容

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial g_2}\right)_{T,p,g_1} = v_2 + \delta_1 v_1 - \delta_1 v_1^0$$

将上式代入式(8-54)得

$$v_h = \frac{M}{N_A}(\bar{v}_2 + \delta_1 v_1^0) \tag{8-54a}$$

此式右边各个数值似乎都可以通过实验求出，好象求得 v_h 值并不困难。但事实上并非如此，作为溶剂化效率量度的参数 δ_1 很难得到准确结果。同一样品的几种实验结果往往相差很大，所以很难把 δ_1 作为定值。

若高分子溶液由 i 种组分混合而成，那么

$$v_h=\frac{M}{N_A}\left(\bar{v}_2+\sum_i\delta_i\bar{v}_i^0\right) \tag{8-54b}$$

式中 $\bar{v}_i^0$ 表示在混合溶剂中各组分的偏比容，δ_i 是独立变数。

以上讨论的溶剂化"粒子"是作为刚性粒子处理，粒子的溶剂化量是很大的，约为高分子的 100 倍以上，所以 $\delta_1 v_1^0 \gg \bar{v}_2$。但是尽管溶剂化数量很大，我们总希望在受束缚的溶剂与自由流动溶剂之间有明确的分界面。最普遍方法是利用 Einsten 公式式(7-4)来求出体积分数，然后估算溶剂化的程度。可是大部分高分子都是线型结构，离 Einsten 公式的要求相差太远。为了便于讨论，有人提出一个流体力学等效圆球模型，把高分子所占有体积改为在流动时相似于一个球形体积，两者的流体力学性能相同；当然这是一个理想圆球，它的半径为 R_e，这个 R_e 与高分子的回转半径有关，令

$$R_e=\xi R_G \tag{8-55}$$

ξ 是一个参数，等效圆球的质量分布是均匀的。线型高分子可以有各种构型，但是它有一个平均构型，从它流动的阻力系数 f 就能得到等效圆球的半径 R_e

$$f=6\pi\eta_0 R_e \tag{8-56}$$

其实，一个高分子链型的构象与球形相比实在相差太大，很难令人信服。所以 Kirkwood 把高分子链当作一串项链珠处理，每个链节作为一个圆珠，圆珠一个接一个连成一串，求出各种构象的平均阻力系数。用流体力学计算的结果如下：

$$f=\frac{(3\pi^{1/2}/8)6\pi\eta_0 R_G}{1+9\pi^{3/2}\eta R_G/4z\xi} \tag{8-57}$$

式中 z 是链节数，ξ 是每个链节的阻力系数，此式看来十分复杂，其实计算起来却很方便，因为 z 很大，至少是 10^3，所以分母中第二项可以略而不计

$$f=\left(\frac{3\pi^{1/2}}{8}\right)6\pi\eta_0 R_G \doteq 0.665\times 6\pi\eta_0 R_G \tag{8-57a}$$

与式(8-56)相比得

$$R_e=\left(\frac{3\pi^{1/2}}{8}\right)R_G \doteq 0.665\ R_G \tag{8-58}$$

R_G 与 R_e 之间没有考虑溶剂的作用，以及理想溶液的限制。所以将式 (8-55) 的 ξ 看作经验系数是比较合适。

以上各方程式只适用于稀溶液，它们均不考虑溶质之间相互作用，对于浓度稍高的溶液，可以由 Einsten 公式得出经验公式

$$\eta_r=\frac{\eta}{\eta_0}=1+\nu_1\phi+\nu_2\phi^2+\nu_3\phi^3+\cdots \tag{8-59a}$$

式中 η 为溶液粘度，η_0 为纯溶剂粘度，η_r 为相对粘度。ν 等为常数，令 η_{sp} 为比粘度，它的定义是 $\eta_{sp}=\eta_r-1$，故

$$\eta_{sp}=\eta_r-1=\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=\nu_1\phi+\nu_2\phi^2+\cdots \tag{8-59b}$$

式中 ϕ 是体积分数，但使用时很不方便，习惯上是用重量浓度 c $(g\cdot mL^{-1})$来表示，令 v_2 为溶质比容 $\phi=cv_2$。

$$\eta_{sp}=\nu_1 v_2 c+\nu_2 v_2^2 c^2+\cdots \tag{8-59c}$$

$$\eta_{sp}/c=\nu_1 v_2+\nu_2 v_2^2 c+\cdots \tag{8-59}$$

要消除溶质间作用，令 $c\to 0$

$$\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta] \tag{8-60}$$

式中$[\eta]$称为特性粘度，它与浓度的表示方式有关。现在国际上规定浓度以每毫升中所含克数来表示。由于浓度趋近于零，消除了溶质之间相互作用，$[\eta]$ 的数值完全由高分子和溶剂的性质所决定。

在不同浓度下测定高分子溶液的粘度，以 η_{sp}/c 为纵坐标，以 c 为横坐标作图，用外推法可以得到 $c\to 0$ 时的 η_{sp}/c 坐标截距，即为特性粘度$[\eta]$。见图 8-21。

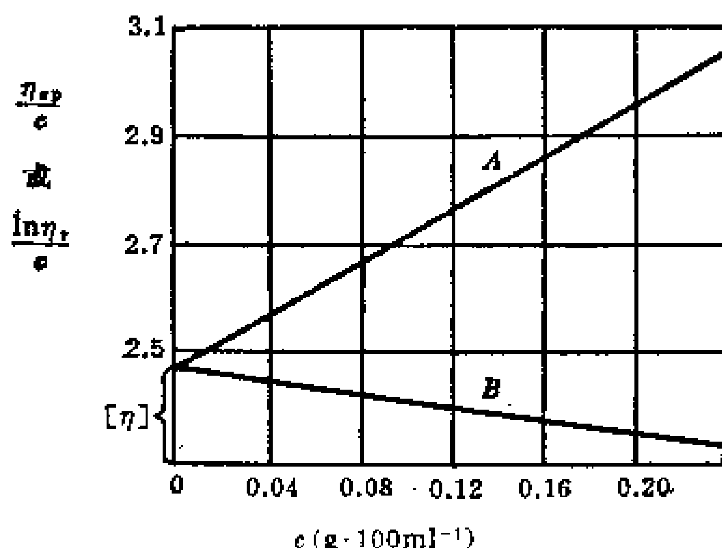


图 8-21 聚苯乙烯苯溶液的粘度和浓度的关系

A—η_{sp}/c

B—$\ln\eta_r/c$

根据实验可知，在稀溶液中$[\eta]$和 η_{sp}/c 有以下关系

$$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+k'[\eta]^2c \qquad (8\text{-}61a)$$

此式为一线性方程式。其实 $\ln\eta_r/c$ 与 c 也是直线关系，当 $c\to 0$ 时，它的极限也是$[\eta]$，这是因为

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=\frac{\ln(1+\eta_{sp})}{c}=\frac{\eta_{sp}}{c}\left(1-\frac{1}{2}\eta_{sp}+\frac{1}{3}\eta_{sp}^2-\cdots\right)$$

因为是稀溶液，可以忽略高次项，得

$$\lim_{c\to 0}\frac{\ln\eta_r}{c}=\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]$$

也可用下列经验式表示

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-\beta[\eta]^2c \qquad (8\text{-}61b)$$

同样以 $\ln\eta_r/c$ 与 c 作图，也得到一直线，在纵坐标上截距为 $[\eta]$，交点也在同一点上，见图 8-21。

现在讨论 $[\eta]$ 的物理意义，由式(8-59)及式(8-60)得

$$[\eta]=\nu_1 v_2 \tag{8-62a}$$

若每个高分子的体积是 v_h，则 $v_2=v_h\frac{N_A}{M}$，

$$[\eta]=\nu v_h\frac{N_A}{M} \tag{8-62b}$$

如果是水化的刚性大分子，由式(8-54a)得

$$[\eta]=\nu(\bar{v}_2+\delta_1 v_1^0)$$

链型高分子往往用等效圆球体来处理，令 $v_h=\frac{4}{3}\pi\xi^3R_G^3$，因为是球形，令 $\nu=2.5$，从式(8-62b)及式(8-16)得

$$[\eta]=\frac{10\pi N_A}{3M}\xi^3R_G^3=\frac{10\pi N_A\alpha^3\beta^3\xi^3M^{1/2}}{3(6M_0)^{3/2}}$$

将所有常数代入得

$$[\eta]=6.308\times10^{24}\xi^3R_G^3/M=4.291\times10^{23}\frac{\alpha^3\beta^3\xi^3}{M_0^{3/2}}\cdot M^{1/2} \tag{8-62}$$

在式(8-62)中除 α 外其他各项与分子量 M 无关。对于某指定体系而言，在 θ 条件下，$\alpha=1$，其它各项都是常数，故

$$[\eta]=KM^{1/2} \tag{8-63}$$

此式表示任何一种高分子溶液，只要在 θ 条件下，溶剂性质与 K 无关。即任何溶剂的溶液均符合式(8-63)关系，此结果已为实验所证实。

在一定温度下，某一高分子溶液，它的分子量与特性粘度之间关系为

$$[\eta]=KM^{\alpha} \tag{8-64}$$

在式(8-62)中，β、ξ 等与分子量无关，已并入 K 中。α 是与分

子量有关，所以式(8-64)中 a 值含有 α 的数值因素，在良溶剂中 a 值较大，但不会超过 1，通常 a 在 0.5 到 0.8 之间，在 θ 条件下，a 最小，约为 0.5。表 8-5 列举几种常见的高分子化合物溶液的 K 和 a 值，可见大多数的 a 确实在 0.5 到 0.8 之间，只有醋酸纤维丙酮溶液的 a 值有些偏高，这是因为醋酸纤维分子在丙酮中过于僵硬，不能自由转动的缘故。

表 8-5　高分子的特性粘度和分子量关系 $[\eta]=KM^a$

高分子化合物	溶　　剂	K	a
聚苯乙烯	苯　25℃	0.0095	0.74
	甲苯　25℃	0.017	0.69
	丁酮　25℃	0.039	0.58
	环已烷　34℃	0.081	0.50
聚异丁烯	环已烷　30℃	0.026	0.70
	苯　60℃	0.026	0.66
	苯　24℃	0.083	0.50
天然橡胶	甲苯　25℃	0.050	0.67
醋酸纤维直链淀粉	丙酮　25℃	0.0090	0.90
	0.33 mol·L⁻¹ KCl 水溶液　25℃	0.113	0.50
	二甲基亚砜　25℃	0.0306	0.64
聚-γ苯甲基-左旋谷氨酸盐	二氯乙酸　25℃	0.00278	0.87
	二甲基甲酰胺　25℃	1.4×10^{-7}	1.75

利用式(8-64)通过测定溶液粘度，就可以求得高分子的分子量，但还必须有 a 和 K 的数值。在实际使用时这些数据只要查表就能得到，表中的 a 和 K 常数是前人工作的结果。如果在表中查不到，那就要用其他实验方法求出。要得到某一高分子溶液的 a 和 K 值先要对它进行分级，将它分成若干分子量不同的级分，然后用其他测定分子量的方法测得各级分的平均分子量 M，并测定每

一级的$[\eta]$。在恒温条件下，用$\lg[\eta]$对$\lg M$作图，得一直线，其斜率为a，截距是$\lg K$，从而求得常数a和K值。所以表中的a和K的数据还应当注明是用什么参比方法得来的。

通常的高分子样品是不分级的，所以用粘度法测定这类样品所得到的是复杂的平均值。若分子量是M_i，浓度是c_i，从式(8-64)得

$$\frac{\eta_{sp}}{c_i}=[\eta_i]=KM_i^a \tag{8-65a}$$

或

$$\eta_{sp}=[\eta_i]c_i=KM_i^a c_i \tag{8-65b}$$

$[\eta_i]$是分子量M_i的特性粘度，因为是同系物，a和K常数与分子量无关。在溶液中各种分子量的溶质对特性粘度的贡献是加和性的。因此从式(8-65b)可得

$$[\eta]=\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=K\frac{\sum_i M_i^a c_i}{\sum_i c_i}$$

式中$\sum c_i=c$，令$\overline{M}_\eta$是粘均分子量，定义是

$$\overline{M}_\eta=\left(\frac{\sum M_i^a c_i}{\sum c_i}\right)^{1/a} \tag{8-65c}$$

所以

$$[\eta]=K(\overline{M}_\eta)^a \tag{8-65}$$

从粘均分子量的定义可知，当$a=1$时，$\overline{M}_\eta=\overline{M}_W$，当$a<1$时，$\overline{M}_n<\overline{M}_\eta<\overline{M}_W$。大多数高分子溶液符合后者关系。在一定的分子量分布范围内，高分子的分子量$\overline{M}_\eta/\overline{M}_W$和$\overline{M}_n/\overline{M}_\eta$的比值不随分子量而变，所以式(8-65)又可写成

$$[\eta]=K_1(\overline{M}_n)^a=K_2(\overline{M}_W)^a \tag{8-66}$$

K_1和K_2都是不同的常数，只要知道常数后，即使是多分散体系也能用粘度法求得数均和重均分子量。

§8-10 高分子溶液的扩散现象

研究高分子溶液的扩散有助于了解高分子的形状及其大小，扩散是指溶质从高浓度向低浓度方向迁移现象。从微观来看是布朗运动的结果。从宏观热力学讨论，认为是体系熵增加的自发过程。讨论高分子溶液的扩散，不以个别分子为对象，而从宏观观象比较方便。

令J_i为i物质在一平方厘米面积上，每秒钟内通过的质量单位，可用克、摩尔等来表示。若在浓度为c_i的区域内，溶质分子i向某方向移动速度为v_i，则

$$J_i = v_i c_i \tag{8-67a}$$

决定物质迁移的因素是“势”，即浓度梯度、化学势的高低以及温差等，都是溶质扩散的动力源。

若某体系，除有浓度梯度的势差外，其他条件(如温度、压力等)都处于平衡状态，令μ_i为i物质的化学势，则从式(4-10)，Fick 第一定律，得

$$J_i = -D_i\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_T \tag{8-67b}$$

式中$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)$是浓度梯度，$D_i$是扩散系数，所以上式也可写成

$$J_i = -L_i\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_T \tag{8-67c}$$

已知：$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i$，$a_i$是第$i$种物质的活度，它与浓度的关系：$a_i = 1000c_i y$。$c_i$是摩尔每立方厘米，$y$是活度系数，习惯上用$mol\cdot L^{-1}$(摩尔·升$^{-1}$)表示，已知

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)$$

$$=\left(\frac{RT}{c_i}\right)\left[1+c_i\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial c_i}\right)\right]\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) \tag{8-67}$$

将式(8-67)代入式(8-67c)，得

$$J_i=-\frac{L_iRT}{c_i}\left[1+c_i\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial c_i}\right)\right]\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) \tag{8-68}$$

以上各式，对于比例系数 L_i 的意义不甚明确，需要进一步讨论。

若某一溶质粒子，在外力 F 作用下，达到稳定流动，其流速为 v_i，则

$$F=v_if_i$$

如在一立方厘米内溶质数为 N_i，则

$$J_i=N_iv_i=N_iF/f_i \tag{8-69}$$

将式(8-69)与式(8-67c)比较，并把 F 作为化学势的梯度，那么

$$L_i=\frac{N_i}{f}=\frac{c_i}{N_Af_i} \tag{8-70}$$

N_A 是阿伏加得罗常数，将 L_i 代入式(8-68)，得

$$J_i=-\frac{RT}{N_Af_i}\left[1+c_i\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial c_i}\right)\right]\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) \tag{8-71}$$

这就是高分子扩散方程式，试与(8-67b)式比较，得

$$D=\frac{RT}{N_Af_i}\left[1+c_i\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial c_i}\right)\right] \tag{8-72}$$

扩散系数 D 是可以通过实验测定的，上式表明 D 既依赖于高分子动能(RT/N_A)，也依赖于修正项 $\left[1+c\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial c_i}\right)\right]$，修正项代表溶质间的相互作用，同时 D 也依赖于 f，摩擦系数 f 使人感到兴趣，因为从 f 可以获得分子形状大小的信息。

因此要正确测定高分子的扩散系数是不容易的，至少要受到以下几方面影响。

(1) 浓度影响：不仅表现在式(8-72)中括号内一项，还要对 f 起作用，要消除浓度对 D 的影响，可以在不同浓度下测定扩散系数，并通过作图，求出在 $c=0$ 时的扩散系数 D^0，这就没有浓度的影响了，而且阻力系数也只是独立的单个粒子影响，于是

$$D^0=\frac{R_A T}{N_A f}=\frac{kT}{f} \tag{8-73}$$

(2) 分子构型影响：大多数高分子化合物是线型结构，而这里却把高分子作为刚性粒子处理，两者在形态上相差甚远。如果用§8-9所介绍的等效圆球模型，把柔顺的高分子链作为一个刚性圆球处理（即用流体力学等效圆球），令球体半径为 R_e，那么 $R_e=\xi R_G$，从式(8-73)得

$$D^0=\frac{kT}{f}=\frac{kT}{6\pi\eta\xi R_G} \tag{8-74}$$

按回转半径定义，式(8-16)代入得

$$D^0=kTM_0^{1/2}/6^{1/2}\pi\eta\alpha\beta\xi M^{1/2} \tag{8-75}$$

已知 β 和 ξ 与 M 无关，α 与 M 的关系很小。因为这些系数只与溶剂性质有关，所以在一定溶剂中，D^0 只受分子量影响。在式(8-75)中 M 和 D^0 都是可以测定的。如果用已知各种不同分子量的高分子来测定它的扩散系数 D^0，就可以检验此式是否正确。

Meyehoff 曾仔细测定不同分子量的聚甲基丙烯酸甲酯在丙酮溶液里的扩散系数 D^0，各种不同分子量的溶质就有不同的扩散系数 D^0，然后用 $\lg D^0$ 和 $\lg M$ 作图，可以得一条直线，其斜率为 -0.56。这就证实了以上讨论是符合实际情况的。

(3) 溶剂化影响：溶剂化后高分子的体积为 v_h，如果把它作为一个圆球体，令 $v_h=\frac{4}{3}\pi R_e^3$，那么

$$R_0=\left[\frac{3M}{4\pi N_A}(\bar{v}_2+\delta_1 v_1^0)\right]^{1/3} \tag{8-76}$$

所以理想圆球体的阻力系数 $f_0=6\pi\eta R_0$，而实际测得的阻力系数是 f，两者的关系是

$$f=\left(\frac{f}{f_0}\right)6\pi\eta R_0 \tag{8-77}$$

$\left(\frac{f}{f_0}\right)$称为阻力系数比率，它反映了分子的构形，它的比率等于1，但通常总是大于1。从表 8-6 可见，蛋白质可以分为两类。第一类是$\frac{f}{f_0}$接近于1，大多数为球形蛋白。另一类大于1，这类分子是不对称性结构，其构形与球形相差甚远。

对于聚电解质类的高分子溶液，象蛋白质溶液，必须注意到静电引力对扩散系数的影响，即使在等电点附近，虽然平均电荷是零，但是在分子内还有很多正离子和负离子，不可避免地会影响到扩散，消除这些影响的最普遍方法就是加入象 KCl 这一类低分子电解质。在离子强度很高的情况下，不会存在扩散电位，扩散系数就不受电荷影响。

表 8-6　蛋白质在水溶液中的扩散系数

物　质	M	$\bar{v}_2$	$D^0_{20,w}\times10^7$	f/f_0
核糖核酸酶	13,683	0.728	11.9	1.14
溶菌酶	14,100	0.688	10.4	1.32
β-乳球蛋白	35,000	0.751	7.82	1.25
卵清蛋白	45,000	0.748	7.76	1.17
血清蛋白	65,000	0.734	5.94	1.35
血色素	68,000	0.749	6.90	1.14
氧化酵素	250,000	0.73	4.10	1.25
纤维蛋白	330,000	0.710	2.02	2.34
胶蛋白	345,000	0.695	0.69	6.8
肌凝蛋白	493,000	0.728	1.16	3.53

§8-11 超离心场下的大分子沉降

超离心技术对大分子溶液有特殊重要地位，因为它不仅可以测定分子量，还可以分离、提纯、并测定其他物理化学性能。特别是天然大分子有机物，其组成十分复杂，性能又很不稳定，只有用超离心技术才能进行分析和分离。所以有人认为超离心机的出现标志着分子生物学的开端，这种看法是很有根据的。

1. 沉降速度法

在离心场作用下的大分子质量应当包括本身的质量和溶剂化后的溶剂质量。令它的全部质量为 m_h，体积是 v_h，在离心场下每个大分子所受的力为 $m_h\omega^2 r$，ω 是角速度，r 是大分子离旋转中心的距离，如考虑浮力，则对大分子的净作用力为

$$F=\omega^2 r(m_h-\rho_0 v_h) \tag{8-78a}$$

以式(8-53)和式(8-54a)，消去 m_h 和 v_h，因为 $v_1^0=\dfrac{1}{\rho_0}$，上式变为

$$F=\left(\frac{M}{N_A}\right)\omega^2 r(1-\bar{v}_2\rho_0) \tag{8-78}$$

式中 M 是大分子的分子量，不包括溶剂化的溶剂，N_A 是阿伏加德罗常数，$\bar{v}_2$ 是溶质在此溶液里的偏比容。在离心场下大分子的运动速度为

$$u=\left(\frac{M}{N_A f}\right)\omega^2 r(1-\bar{v}_2\rho_0) \tag{8-79}$$

式中 f 是运动时的阻力系数，式(8-79)是在无限稀释情况下的关系式。如在某一浓度下的沉降，则可用 ρ 代替 ρ_0。按式(4-26)沉降系数 S 的定义，则

$$S=\frac{u}{\omega^2 r}=\frac{M(1-\bar{v}_2\rho)}{N_A f} \tag{8-80}$$

显然，S 与分子形状及其大小有关，与实验条件无关。如果溶液中大分子的分子量相同，那么在离心力场作用下，大分子下降速度相同，所以有一均匀移动的界面，从界面移动速度 u，通过式(8-80)即可求得大分子的分子量。

通常用溶液折光率的变化来求得界面移动速度，如图 8-22 (a)，是以浓度 c 为纵坐标，距离 r 为横坐标，表示在不同时间的浓

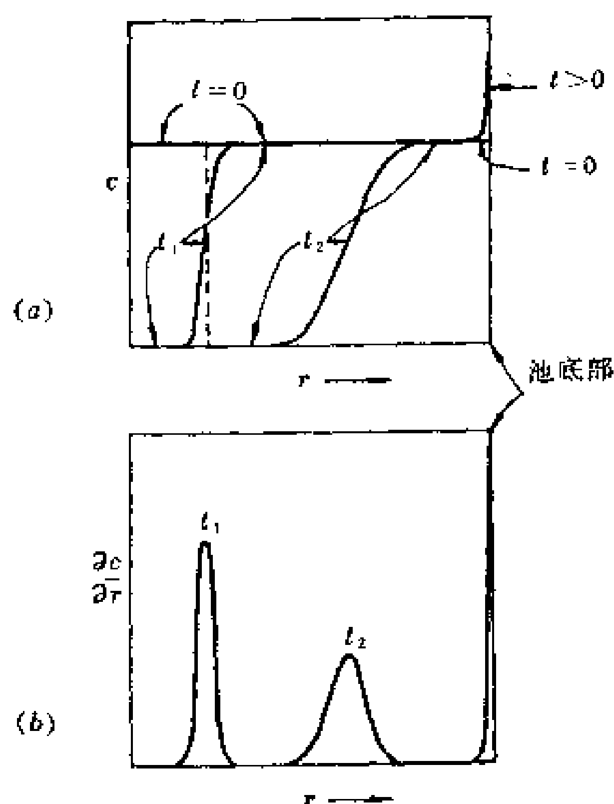


图 8-22 沉降时的浓度和浓度梯度在沉降管中的位置
实线是实际存在的界面；虚线是不考虑扩散作用计算所得的界面

度分布情况，(b) 是以浓度梯度与距离 r 作图，因为在界面上浓度差别最显著，用$\frac{\partial c}{\partial r}$作图能得到比较精确的界面位置。令 r_H 表示界面位置，则

$$u=\frac{dr_H}{dt},\quad S=\frac{1}{r_H\omega^2}\frac{dr_H}{dt} \tag{8-81}$$

积分之得

$$S\omega^2 t = \ln r_H + 常数 \tag{8-81a}$$

以 t 与 $\ln r_H$ 作图，由斜率可求得沉降系数 S，再代入式(8-80)，就可以求得大分子分子量M。但是其中 $\bar{v}_2$和 ρ 都必须通过其他实验方法得到。如果是用折射率来测定界面移动速度，则图中纵坐标可改为$\frac{d\tilde{n}}{dr}$。

从宏观现象来讨论超离心沉淀的各种因素，不讨论个别粒子的质量和体积，而是从每摩尔溶质的沉降力考虑，这样就可以避免测不准确的溶剂化等因子。若 M 代表溶质分子量，则沉降力为 $M\omega^2 r$。假定我们讨论的是两组分体系，J 是单位时间内流过单位面积的摩尔数。那么最简单的描述溶质的公式(8-67c)可以改写成

$$J = LM\omega^2 r - L'\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_T \tag{8-82}$$

式中 μ 是化学势，因为溶质分子彼此性质上是等同的，影响 J 数值的也仅为机械力，所以由式(8-70)得

$$L = L' = \frac{c}{N_A f} \tag{8-82a}$$

式中 c 是摩尔每立方厘米，f 是单个粒子的阻力系数。而浓度在离心力场下随 r 而变，所以在恒温下化学势是

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{c,T}\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_T + \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{p,T}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \tag{8-83}$$

已知

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{c,T} = \bar{V} = M\bar{v}_2$$

式中 $\bar{V}$ 是溶质的偏摩尔体积，$\bar{v}_2$ 是它的偏比容。在离心液柱上任意一点，它距离心轴为 r，在这一点上的静压力为 $p = p_a + \omega^2(r^2 - a^2)\rho/2$，$p_a$ 是液面上的静压力，a 是液面离轴心的距离，ρ 是溶液的密度。这类似于重力场中的静液压，故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_T=\omega^2 r\rho$$

由式(8-67)，知

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_T=\frac{RT}{c}\left(1+c\frac{\partial \ln y_2}{\partial c}\right)$$

所以式(8-83)为

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_T=\bar{v}_2 M\omega^2 r\rho+\frac{RT}{c}\left(1+c\frac{\partial \ln y_2}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \tag{8-84}$$

将此关系式代入式(8-82)，得

$$J=\frac{cM\omega^2 r}{N_A f}\left(1-\bar{v}_2\rho\right)-\frac{RT}{N_A f}\left(1+c\frac{\partial \ln y_2}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \tag{8-85}$$

由式(8-85)可见，它的第二项就是扩散力，第一项是离心场下的沉降力。所以在离心场下的溶质流动就是沉降力减去扩散力。如果这里讨论的是稀溶液，没有溶质之间的相互作用，则$\frac{\partial \ln y}{\partial c}=0$，故由式(8-82$a$)和式(8-85)得

$$J=L\left[\omega^2 rM(1-\bar{v}_2\rho)-\left(\frac{RT}{c}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right] \tag{8-86a}$$

或

$$J=\frac{M(1-\bar{v}_2\rho)}{N_A f}\omega^2 rc-\frac{RT}{N_A f}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{8-86b}$$

已知

$$S=M(1-\bar{v}_2\rho)/N_A f$$

$$D=RT/N_A f$$

故

$$J=S\omega^2 rc-D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \tag{8-86}$$

式(8-86)比较完整地描述了在超离心力场下的高分子移动。当刚开始离心时，在离心池内浓度是均匀的$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)=0$，这时只有第

一项沉降力起作用。但是随着离心过程的进行，形成了浓度梯度，这时如果去掉离心场，$\omega=0$，这就是纯粹的简单扩散。所以式(8-86)是在离心场下的Fick扩散第一定律的一种表达式。当然也可以得到Fick第二定律。因为超离心池是扇形结构，它的截面积A正比于半径r，因此[注]

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r=-\frac{1}{A}\left[\frac{\partial(AJ_i)}{\partial r}\right]_t \tag{8-87a}$$

即

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r=-\frac{1}{r}\left[\frac{\partial(rJ_i)}{\partial r}\right]_t \tag{8-87b}$$

将式(8-86)代入得

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r=-\frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left[S\omega^2r^2c-Dr\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_t\right]\right\}_t \tag{8-87}$$

此式代表距离为r处的离心池内浓度的变化，要解出此方程式是十分困难的，而且实际意义也不大，只有在某些特种情况下，解出此式来说明问题。

2. 影响沉降速度的某些因素

通过沉降速度法可以求得大分子的分子量，但是上述讨论还是十分粗略的，因为式(8-80)中的S明显地受到分子形状和大小影响。在式(8-80)的分母中有摩擦系数f，一个伸展得很开的分子(即无规线团)要比具有相同分子量的卷曲紧密的分子具有较大的f值，因此所得到的相应的S值当然比较小。除此以外，我们还要注意到分子之间的相互作用。S和D都依赖于溶质的浓度，在沉降速度法中有关浓度因素的影响，所引起偏差可以用外延法来消

[注] 距离轴心为r处的扇形小单元体积内溶质的质量净变化为

$$\Delta\omega=J_i(r)A\cdot\Delta t-J_i(r+dr)A\cdot\Delta t$$

浓度的变化是：$\Delta c=\frac{\Delta\omega}{Adr}=\frac{[J_i(r)-J_i(r+dr)]A}{Adr}\Delta t$，改写成微分式，即得式(8-87a)。

除，就是测定不同浓度下的 S 和 D 值，然后作图，并求出 $c\to 0$ 时，沉降系数和扩散系数，这样就可以消除浓度的影响，如果用 S^0、D^0 和 f^0 分别表示浓度为零时的各有关系数，那么

$$S^0=\frac{M(1-\bar{v}_2\rho)}{N_A f^0}$$

$$D^0=\frac{RT}{N_A f^0}$$

$$\frac{S^0}{D^0}=\frac{M(1-\bar{v}_2\rho)}{RT} \tag{8-88}$$

式(8-88)表明，通过用 S^0 和 D^0 的组合可以求出分子量 M，这个关系式已消除了溶质之间的相互作用，也消除了摩擦系数(即分子形态)的影响，所以这个方法获得普遍采用。

要应用式(8-88)，必须使 S^0 和 D^0 都在同一温度条件下，因为 S^0、D^0 对温度都十分敏感，所以通常都要修正到某个标准状态，即以水为介质、$T=20°C$。用沉降速度法所求得各种蛋白质的分子量数据，见表 8-7，其中 M 是通过式(8-88)计算而得到的。

表 8-7　某些蛋白质病毒的沉降系数和分子量

物　　质	$S^0_{20,w}\times 10^{13}$ (s)	$D^0_{20,w}\times 10^7$ ($cm^2\cdot s^{-1}$)	$\bar{v}_2$ ($cm^3\cdot g^{-1}$)	M
核糖核酸酶	1.64	11.9	0.728	12,4000
溶　菌　酶	1.87	10.4	0.688	14,100
β-乳球蛋白	2.83	7.82	0.751	35,000
卵　清　蛋　白	3.55	7.76	0.748	45,000
血清白蛋白	4.31	5.94	0.734	66,000
血　色　素	4.31	6.9	0.749	68,000
氧　化　酵　素	11.3	4.1	0.73	250,000
纤　维　蛋　白	7.9	2.02	0.706	330,000
肌　凝　蛋　白	6.4	1.0	0.728	570,000
丛　矮　病　毒	132	1.15	0.74	10,700,000
烟草花叶病毒	170	0.3	0.73	50,000,000

沉降系数 S 是受浓度影响的，可是目前还无法从理论上来直接说明两者的关系；但是我们可以通过摩擦系数 f 来探讨，因为 f 是与分子形状有关，分子构形能影响 S 与浓度关系。如果分子构形是紧密的卷曲分子，那么浓度增加对 S 的影响不会太大。如相当紧密的球形蛋白 BSA（牛血清白蛋白），它的浓度与 S 呈如下线性关系

$$S=S^0-kc \tag{8-89a}$$

如果是疏松的线团型结构，那么浓度的变化对 S 的影响就相当大，如脱氧核糖核酸 DNA。浓度与 S 的关系是

$$\frac{1}{S}=\frac{1}{S^0}+kc \tag{8-89b}$$

式中 S^0 是浓度为零时的沉降系数。c 与 S 之间的关系见图8-23，可见对 DNA 而言，浓度对 S 的影响远较 BSA 为大。同时浓度对 S 影响也远较 f 为大。

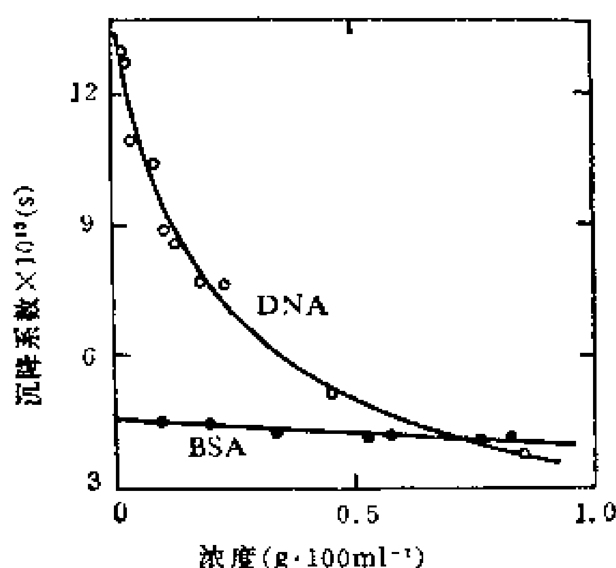


图 8-23　浓度对沉降系数 S 的影响

3. 沉降平衡

有的实验中离心机的转速不需要很高，每秒钟约 300 转，为重

力场的1万倍,在这种情况下不会使所有的高分子都沉积到底部,而是在离心池中形成一个平衡的浓度梯度。这时虽然仍有分子运动,但在此离心场下每一点浓度均保持恒定, 所以$J=0$, 因此式(8-86a)式可改写为

$$L\left[\omega^2 rM(1-\bar{v}_2\rho)-\frac{RT}{c}\frac{dc}{dr}\right]=0$$

$$\frac{1}{c}\frac{dc}{dr}=\frac{\omega^2 rM(1-\bar{v}_2\rho)}{RT} \tag{8-90}$$

在距中心轴远为r_1的某点,它的浓度为c_1。在另一点分别为r_2和c_2,由式(8-90)得

$$c_2=c_1\exp[\omega^2 M(1-\bar{v}_2\rho)(r_2^2-r_1^2)/2RT]$$

或

$$\ln\frac{c_2}{c_1}=\omega^2 M(1-\bar{v}_2\rho)(r_2^2-r_1^2)/2RT \tag{8-91}$$

不同距离下的浓度,可以用光的干涉法或折射率来求得。因为高分子溶液是非理想溶液,则参考式(8-85),将式(8-90)改写成如下方式比较合适

$$\frac{1}{c}\frac{dc}{dr}=\frac{\omega^2(1-\bar{v}_2\rho)Mr}{RT\left[1+c\left(\frac{\partial\ln y}{\partial c}\right)\right]} \tag{8-92}$$

假定高分子溶液是理想溶液,但是溶质的分子量不是均一的,那么每种组分为i的高分子都有一形状为式(8-90)的分布形式,它的方程式是

$$\int_a^b\frac{dc_i}{dr}dr=\int_a^b\frac{\omega^2 M_i(1-\bar{v}_2\rho)}{RT}c_i r dr \tag{8-93}$$

式中r表示离心池的表面位置, b是底部位置。如果池子是扇形的,其角度为ϕ,厚度是h,平衡时池中i的质量等于开始时池中i的质量。则

$$\int_a^b c_i h\phi r dr=c_i^0\int_a^b h\phi r dr$$

式中 $h\phi r$ 代表在 r 处的体积元，c_i^0 是在 $t=0$ 时池内均匀浓度。所以可简化为

$$\int_a^b c_i r dr = c_i^0 \int_a^b r dr = c_i^0 \frac{b^2-a^2}{2}$$

将上式代入式(8-93)。若共有 q 个不同分子量的溶质，则

$$\sum_{i=1}^{q}[c_i(b)-c_i(a)] = \frac{\omega^2(1-\bar{v}_2\rho)}{RT}\frac{b^2-a^2}{2}\sum_{i=1}^{q}c_i^0 M_i$$

为计算方便起见，假定各种 i 溶质 $\bar{v}_i=\bar{v}_2$，所以溶质浓度之和 $\left(\sum c_i^0 = c^0\right)$ 即为总溶质浓度，因此

$$\frac{c(b)-c(a)}{\sum c_i^0} = \frac{\omega^2(1-\bar{v}_2\rho)}{RT}\frac{b^2-a^2}{2}\frac{\sum c_i^0 M_i}{\sum c_i^0}$$

$$\frac{c(b)-c(a)}{c^0} = \frac{\omega^2(1-\bar{v}_2\rho)}{RT}\frac{b^2-a^2}{2}\bar{M}_W \qquad (8\text{-}94)$$

由式(8-94)知，只要确定平衡时溶液柱两端的浓度差，再用起始浓度去除就可以算出重均分子量。用另一种方式处理实验数据，也能够得到 z 均分子量 $\left(\bar{M}_z = \frac{\sum c_i^0 M_i^2}{\sum c_i^0 M_i}\right)$ 或数均分子量。所以用沉降平衡法就能得出分子量是否均一的结论。

在现有测定高分子分子量的方法中，沉降平衡法可算是最准确的方法了。其缺点是要达到平衡需要很长时间，特别是分子量较高的大分子这个方法就不大适合。例如分子量在 10^5 以上，要达到平衡就需要长达几个星期以上。对于一般中等分子，用 3 cm 长的离心池，大概在 24 小时内就能达到沉降平衡。

表 8-8 是比较某些蛋白质用沉降平衡法测得分子量与已知分子量数据的差别，这里把蔗糖与大肠杆菌核糖体的数据包括在内，表示本方法所适应的分子量大小范围。

超离心机是研究分子生物学不可缺少的工具，近年来发展十分迅速，内容丰富广泛，这里仅作初步简单说明。

表 8-8　某些大分子沉降平衡结果

物　　质	自化学式计算得到的分子量	自沉降平衡得到的分子量
蔗　　糖	342.3	341.5
核糖核酸酶	13683	13740
溶　菌　酶	14305	14500
肌凝乳蛋白酶原	25767	25670
30S 大肠杆菌核糖体	—	900000